# ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

## M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. dir. de la maison Christophle; M. BOURGEOIS, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; BOUTAN, ingén. des Mines; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
Ad. CARNOT, directeur des études de l'École des mines; CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. CLOEZ, répétit. à l'École polyt.; CUMENGE, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBIZE, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, directeur des teintures des manuf. de l'État; DEHÉRAIN, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Instit. agronom.; DUPRÉ, s.-dir. du labor. municipal; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès-sciences; FUCHS, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, docteur ès-sciences
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; HERSEL, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès-sciences; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz; MARGUIN, anc. élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; MEUNIER (Stanislas), aide natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des Arts-et-Métiers; NIVOIT, profes à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; PARMENTIER, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; PERSOZ fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VERNEUIL, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc.

## TOME VI

CHIMIE ORGANIQUE

2e *fascicule.* — **Alcools et Phénols**

**Par M. PRUNIER**

Chargé du Cours de chimie analytique à l'École supérieure de pharmacie



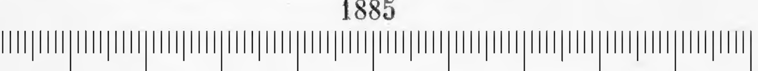
PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1885



# PREMIÈRE PARTIE

---

## INTRODUCTION. — GÉNÉRALITÉS

# INTRODUCTION



La fonction alcool est fondamentale en chimie organique, autant au moins, si ce n'est plus, que la fonction carbure dont l'importance peut être comparée à la sienne. Les carbures, en effet, sont le point de départ; mais, en tant que combinaisons binaires, ils trouvent leurs analogues parmi les corps de la chimie minérale. La fonction alcool, au contraire, caractérise tout spécialement la chimie organique, qui, d'ailleurs, peut se ranger presque tout entière dans le cadre des dérivés des alcools.

Au point de vue historique, l'intérêt qui s'attache aux alcools n'est pas moins grand, car il est évident que la chimie organique n'a pris corps, et ne s'est constituée en une science définie, qu'à partir du moment où elle a pu se grouper autour des carbures et des alcools, comme autour de deux centres principaux.

Enfin, c'est à propos des alcools qu'ont été successivement introduites les notions de groupe, de série, et surtout la notion de fonction, dont les alcools ont été le premier exemple régulièrement constaté, en dehors des acides et des alcalis organiques dont le type ne sort pas de ceux qui étaient, de longue date, connus en chimie minérale.

On sait quelle prodigieuse impulsion ont imprimée aux études chimiques les idées de Lavoisier. C'est à dater de la révolution opérée par ce grand homme que la chimie a pris définitivement son essor pour arriver au point où nous la voyons aujourd'hui. Mais ce développement a séparé en deux branches, distinctes tout d'abord, cette science dont l'harmonieuse unité est l'une des conquêtes récentes de l'époque actuelle.

La chimie minérale, en effet, a recueilli en premier lieu les fruits bienfaisants des travaux du fondateur de la chimie moderne. Et l'on peut dire que de Lavoisier à Berzélius, cette partie de la science a effectué l'évolution rapide qui l'a portée, à peu de chose près, au degré de développement qu'elle conserve de nos jours.

La chimie organique, au contraire, pendant ces éclatants progrès de son aînée, traversait une période laborieuse de tâtonnements et d'incertitudes, cherchant sa voie, perfectionnant ses méthodes, et accumulant dans un désordre plus apparent que réel

les matériaux dont l'époque suivante devait si largement tirer parti. Cette période un peu confuse s'étend jusque vers 1830 à peu près.

M. Chevreul, dans ses recherches sur les corps gras, venait de doter la science de la méthode générale connue sous le nom d'*analyse organique immédiate*, grâce à laquelle l'étude des principes immédiats a pu être entreprise.

L'étude des principes immédiats rigoureusement définis, c'est la connaissance, par le côté analytique, des différentes espèces de la chimie organique, c'est la matière première; et M. Chevreul, plaçant l'exemple à côté du précepte, donnait du même coup une monographie magistrale des principaux corps gras.

En même temps, la notion éther s'apurait à la lumière des travaux de Dumas et Boullay, et, peu de temps après, MM. Dumas et Péligot publiaient leur classique mémoire sur l'alcool méthylique d'où est sortie, comme une conclusion toute naturelle, la notion de la fonction alcool.

Une pareille accumulation de découvertes, et de découvertes de cette importance, constitue, on le voit, dans le développement de nos connaissances en chimie organique, une époque des plus remarquables.

C'est le moment où cette science, quittant la période des hésitations, commence à marcher à pas de géant dans cette voie de progrès où ses conquêtes ont dépassé toutes les prévisions comme toutes les espérances.

Dans ces progrès réellement merveilleux, le premier coup d'œil permet de reconnaître quelle large place est réservée à la fonction alcool.

Pour marquer son importance, il suffira de rappeler ici ce que disait Dumas en 1840 : « Un alcool est le chef d'une famille nombreuse ; il occupe la place qui appartient dans la chimie minérale à un oxyde métallique hydraté. » Et aussi : « Découvrir ou caractériser un corps comme alcool, c'est enrichir la chimie organique d'une série de produits analogues à ceux que représente en chimie minérale la découverte d'un métal nouveau. »

Ces paroles remarquables donnent une idée de l'intérêt qui s'attachait alors à l'étude des alcools. Et l'histoire de la science est là pour témoigner que, depuis cette époque, tous les travaux marquants ont eu directement ou indirectement les alcools pour objectif, et contribué à développer ou préciser les idées sur ce point capital.

La synthèse de l'alcool ordinaire, et la découverte des alcools polyatomiques par M. Berthelot, en 1854, et, bientôt après, la formation de glycols par M. Wurtz, ont élargi et généralisé la notion primitive et permis de faire des alcools le pivot de la science tout entière.

Il est bien vrai, toutefois, tant les conquêtes ont été nombreuses, surtout dans ces dernières années, que la découverte d'un alcool nouveau a quelque peu perdu de l'importance capitale qu'elle pouvait présenter vers le milieu de ce siècle. Cette abondance de richesses, cette profusion de résultats, ne doit point faire méconnaître la valeur des premiers travaux qui ont servi de guide pour les autres. Cela signifie simplement que les points acquis dès cette époque étaient tellement bien choisis, vérifiés si rigoureusement, et adaptés avec tant d'exactitude à la réalité même, qu'ils constituent les assises fondamentales de l'édifice chimique actuel, dont ils supportent sans effort le développement colossal.

## HISTORIQUE.

L'imagination des alchimistes du moyen âge fut vivement frappée des singulières propriétés que présente l'*esprit ardent*, extrait du vin par les Arabes.

Le mot *alcool* est lui-même un terme arabe qui, étymologiquement, signifie que la substance est parvenue à un degré de division extrêmement avancé.

Les phénomènes chimiques en général, ceux en particulier de la combustion, furent, à la suite de cette découverte, envisagés sous un jour tout nouveau.

Bientôt après, nous voyons la médecine s'emparer de l'alcool comme médicament, et l'associer aux substances les plus diverses. C'est ainsi qu'apparaît l'*esprit de nitre dulcifié*, l'*esprit de sel dulcifié* ou *eau tempérée* (Basile Valentin) et l'*éther de vitriol* (eau de Rabel), etc., qui nous montrent les premiers éthers résultant des modifications que subit l'alcool au contact des acides.

Nous traversons ainsi la période du moyen âge.

Au commencement de l'époque moderne, l'éther ordinaire était isolé et décrit sous le nom d'*huile douce de vin* (Valérius Cordus, 1540). Ses propriétés organoleptiques tranchées en firent bientôt le type du groupe des éthers, sur la nature desquels on ne pouvait avoir alors que des idées excessivement vagues.

Il faut arriver jusqu'à Scheele, et surtout aux travaux de Thenard et de Gehlen sur les éthers muriatique, acétique et nitreux, pour voir, indiquées avec précision, les différences qui séparent ces trois composés, en même temps que leurs relations avec les acides générateurs. Thenard insiste avec raison sur la manière dont l'acide est dissimulé dans l'éther muriatique, qui offre des propriétés si distinctes de celles des muriates, et aussi sur la réapparition des réactions ordinaires de l'acide muriatique quand on vient à détruire l'éther par la combustion.

La notion générale de la fonction éther, inséparablement attachée à la fonction alcool, trouve donc son point de départ dans ces travaux remarquables.

La question fut ensuite reprise par Gay-Lussac, puis par M. Chevreul, et enfin par Dumas et Boullay, en 1828. Ces deux savants ont fixé définitivement la constitution, l'équivalent et la densité de vapeur des principaux éthers composés. C'est une combinaison, à volumes égaux, de vapeur d'alcool et de vapeur d'acide hydraté, avec séparation d'un même volume de vapeur d'eau.

L'éther formé, considéré à l'état gazeux, occupe le même volume que l'alcool qui lui a donné naissance.

Notons toutefois que, jusqu'à ce moment, il n'est question que de l'alcool de vin seulement. La notion des éthers reçoit des développements essentiels, mais la fonction alcoolique en général est à peine soupçonnée.

C'est au travail publié en 1835 par MM. Dumas et Péligot sur l'esprit de bois qu'il faut faire remonter l'introduction dans la science de cette donnée nouvelle et capitale. Leurs expériences, en effet, ont fait voir que l'esprit de bois possède des propriétés analogues à celles de l'alcool, et l'on trouve à cet égard, dans le mémoire présenté par eux à l'Académie des sciences le 3 novembre 1834, une démonstration expérimentale qui restera comme un des modèles du genre. Ce *Mémoire sur l'es-*

*prit de bois et sur les divers composés qui en proviennent*, débute par une phrase qui peut servir de conclusion à tout le travail, et dans laquelle les auteurs, résumant leurs observations relatives à l'esprit de bois, disent textuellement : « C'est à ce corps que nous avons reconnu *tous les caractères d'un véritable alcool*, isomorphe avec l'alcool ordinaire. »

Il est impossible de mieux préciser la question, et de formuler avec plus de clarté la donnée nouvelle, qui n'était rien moins que la découverte de la *fonction alcool*.

Par la suite, de nouvelles expériences des mêmes savants ont apporté des faits en parfait accord avec leurs déterminations premières. Mais, dès ce moment, la notion fondamentale, la donnée théorique nouvelle était chose acquise.

En somme, on peut donc étendre à l'esprit de bois les résultats déduits de l'étude de l'alcool ordinaire. Et cette première généralisation a trouvé presque aussitôt appui et confirmation dans les rapprochements qui peuvent s'établir entre l'alcool et l'éthal.

L'éthal ou alcool éthalique, isolé en 1818 par M. Chevreul, possède une constitution analogue à celle de l'alcool ordinaire et de l'esprit de bois. MM. Dumas et Péligot n'ont pas manqué de mettre en lumière les analogies chimiques de ces trois corps, pourtant d'aspect si différent.

Ils ont montré que l'éthal peut aussi former :

1° Des éthers composés, par son union à équivalents égaux avec les acides, en même temps que deux équivalents d'eau sont mis en liberté ;

2° Un carbure d'hydrogène, l'éthalène, qui ne diffère du gaz oléfiant que par sa condensation huit fois plus grande ;

3° Si l'on ajoute maintenant, comme on l'a reconnu depuis, que l'éthal donne naissance, par oxydation et perte de deux équivalents d'hydrogène, à un acide en $O^4$, correspondant à l'acide acétique, on voit se dégager avec évidence la notion nouvelle de l'homologie.

Chaque corps dérivé de l'éthal, soumis à une réaction parallèle à celles qu'on savait déjà pratiquer sur les dérivés de l'alcool ordinaire, engendre un composé de nature semblable dont la formule diffère simplement de quatorze fois $C^2H^2$, différence qui est précisément celle qui existe entre l'éthal et l'alcool ordinaire.

La théorie qui résulte de ces rapprochements se vit définitivement consolidée, en 1840, par la découverte de l'alcool amylique, due à M. Cahours ; alcool bientôt après étudié par Balard, et dont les propriétés vinrent se ranger, en quelque sorte géométriquement, à côté de celles des trois alcools rapprochés entre eux d'une manière si heureuse et si féconde par MM. Dumas et Péligot.

A partir de ce moment l'alcool devient le type d'une classe entière de composés, et son nom, prenant une acception générique, devient celui de la classe des alcools constituée à l'époque dont nous parlons par l'alcool ordinaire ou éthylique, l'esprit de bois ou alcool méthylique, l'alcool amylique et l'éthal ou alcool éthalique.

Cette fonction alcool qui prenait ainsi place dans la science s'appliquait, pour la première fois, à des composés neutres, c'est-à-dire très différents des acides ou alcalis organiques déjà connus et rapprochés de leurs analogues en chimie minérale.

De plus, la fonction alcool entraînait implicitement la fonction éther, la fonction aldéhyde, etc. ; enfin elle était elle-même susceptible d'extensions immenses, ainsi qu'on le verra lors de l'apparition des alcools polyatomiques.

Non seulement le nombre des alcools s'accroissait, mais l'histoire chimique de chacun d'eux recevait des développements considérables.

Comme on l'a vu par ce qui précède, l'étude des éthers accompagnait ou devançait celle des alcools. Les deux notions, en effet, sont inséparables, non seulement historiquement, mais aussi dans la théorie comme dans la réalité des choses. Et tout le monde sait que la découverte d'un éther nouveau et bien caractérisé, équivaut à celle d'un alcool, puisque rien n'est plus aisé que de passer de l'un à l'autre.

Le nombre des éthers augmentait de jour en jour, et aussi celui des carbures d'hydrogène, des acides, des radicaux organiques. De plus, des dérivés d'une nature spéciale se présentaient à leur tour : les aldéhydes, composés dont les propriétés curieuses s'éloignaient de celles des corps dont nous avons jusqu'ici parlé.

D'autre part, la notion fonctionnelle se dégageait peu à peu des discussions engagées à propos de la définition qu'il convenait d'adopter pour les alcools.

Cette évolution scientifique, capitale pour la théorie, et marquée par des fluctuations d'opinions en rapport avec l'importance du débat, se complétait par l'élaboration de la notion d'homologie dont nous avons dit un mot plus haut. En effet, on arrivait peu à peu à grouper les carbures d'hydrogène, les alcools, les acides, les aldéhydes, etc., en *séries homologues* dont chaque terme différait des autres par un multiple de $C^2H^2$.

C'était le moment où Laurent, avec sa théorie des noyaux et des groupes, préparait les voies pour les types de Gerhardt. On sait quel parti la science a tiré des travaux et des idées de ces deux maîtres dont la postérité garde aujourd'hui les noms unis indissolublement, comme l'ont été les deux savants dans leur laborieuse et glorieuse carrière.

La découverte des séries homologues, formulée par Gerhardt à la suite des travaux auxquels nous faisons allusion, a marqué l'un des plus importants progrès accomplis à cette époque. Quoique trop exclusive peut-être à certains points de vue, elle a conduit à des résultats d'un haut intérêt.

En ce qui concerne les alcools, elle a régularisé les cadres de la question, et assis définitivement la notion de la fonction elle-même.

L'enseignement, en particulier, y a trouvé de précieuses ressources, des facilités toutes nouvelles pour l'exposition théorique et la mise en relief de l'enchaînement des faits, enfin un système de formules d'une clarté et d'une souplesse incomparables, surtout à l'époque de leur apparition.

Ces progrès remarquables de la théorie ne pouvaient rester stériles, et la science, en effet, à partir de ce moment, enregistre une série ininterrompue de découvertes dont nous devons mentionner ici les plus importantes, la fonction alcool gardant toujours le premier rang.

A la série primitive des quatre alcools méthylique, éthylique, amylique et étha-

lique, servant à la fois de type et de point de départ, nous voyons s'ajouter successivement, toujours dans la même série homologue, l'alcool cérotique en 1848, l'alcool mélissique en 1849, tous deux découverts par M. Brodie.

Viennent ensuite l'alcool butylique de M. Wurtz (1854), et l'alcool propylique de M. Chancel (1853), rencontrés dans les résidus volatils de la fermentation qui, déjà, avaient donné l'alcool amylique à M. Cahours.

En même temps que les alcools, on étudiait leurs dérivés dont le nombre augmentait de jour en jour, et en particulier les aldéhydes.

Or cette relation de dérivation de l'alcool à l'aldéhyde est susceptible d'être renversée, et c'est ce qu'a fait Cannizzaro, dès 1853, en appliquant cette transformation aux aldéhydes aromatiques. Du même coup il a découvert une catégorie nouvelle d'alcools, les premiers connus en dehors de la série homologue ordinaire, dont leur teneur en hydrogène les sépare avec évidence, bien que l'ensemble de leurs propriétés fonctionnelles ne soit pas profondement modifié.

Aujourd'hui on les réunit volontiers sous le nom d'*alcools aromatiques*.

Tel est l'alcool benzylique de Cannizzaro, type du groupe, à côté duquel vient se placer tout naturellement l'alcool cinnamique, extrait du styrax par E. Kopp, dès 1849, et qui peut se préparer par un mode semblable à celui dont Cannizzaro s'est servi pour l'alcool benzylique.

L'alcool caprylique de M. Bouis (1855), considéré pendant longtemps comme un alcool primaire, doit être envisagé aujourd'hui comme le premier connu des alcools secondaires. Mais cette notion nouvelle ne trouve point encore ici sa place au point de vue historique.

Il faut, auparavant, parler d'un nouveau genre d'alcool incomplet, type des alcools non saturés, dont la découverte a suivi celle des alcools aromatiques.

L'alcool allylique avait été isolé en 1856, par MM. Cahours et Hoffmann, au moyen du *propylène iodé* ou éther allyliodhydrique, que MM. Berthelot et de Luca avaient antérieurement dérivé de la glycérine; mais nous touchons ici à la fois par la chronologie et par la glycérine elle-même à une série de travaux qui fait époque dans le sujet qui nous occupe, et qui allait enrichir la science d'un ensemble de résultats d'importance exceptionnelle.

*Alcools polyatomiques.* — A ce moment, en effet, apparaissent les travaux de M. Berthelot sur les alcools polyatomiques d'une part, sur la synthèse en chimie organique de l'autre.

Au point de vue synthétique, la constitution des alcools et des éthers tire une lumière définitive de leur génération au moyen des carbures d'hydrogène, à l'aide de deux méthodes fondamentales: l'une applicable à la synthèse de l'alcool par l'hydratation des carbures éthyléniques; l'autre, à la synthèse de l'alcool méthylique et de ses homologues, par substitution dans le formène et les carbures forméniques.

Au même moment, dans le mémoire de M. Berthelot sur la glycérine, nous voyons la synthèse introduite sous une autre forme en chimie organique, et la con-

stitution du groupe des alcools polyatomiques établie sur ses véritables fondements, découvertes capitales surtout par l'influence qu'elles ont exercée sur le développement ultérieur de la science.

Ces recherches, échelonnées de 1854 à 1862, pour ne parler que de celles qui intéressent actuellement notre sujet, débutent par une étude sur la fonction chimique de la glycérine, sur la constitution des corps gras neutres et sur leur reproduction par voie de synthèse (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. XLI, p. 216, 1854).

Les corps gras étaient connus analytiquement depuis les mémorables travaux de M. Chevreul, qui appartiennent à la première époque marquante, historiquement parlant, dans le sujet qui nous occupe.

Mais la reproduction artificielle de ces corps si répandus dans la nature, de la stéarine par exemple, présente une portée générale très grande, attendu que les intermédiaires traversés pour y arriver ont conduit en même temps à fonder une théorie nouvelle, celle des alcools polyatomiques.

Les expériences auxquelles nous faisons allusion établissent en effet, de la manière la plus évidente, que la glycérine peut se combiner aux acide gras suivant trois proportions distinctes, pour donner naissance à trois séries d'éthers neutres dans lesquels la quantité d'acide fixé sur une molécule de glycérine varie comme les chiffres 1, 2, 3, l'élimination d'eau étant successivement ($H^2O^2$), $2(H^2O^2)$ et $3(H^2O^2)$.

Les mêmes phénomènes se reproduisent avec un acide monobasique quelconque.

On voit donc que la glycérine présente à l'égard des alcools ordinaires (monoatomiques) à peu près les mêmes relations que les acides tribasiques à l'égard des acides monobasiques. Et si l'on vient à combiner la glycérine avec deux ou même trois acides différents, on arrive à préparer, à volonté, un nombre presque illimité de substances complexes, douées de propriétés analogues à celles des corps gras naturels, dont le cadre se trouve ainsi considérablement élargi.

Tous ces faits peuvent se résumer en un mot : la glycérine est un *alcool triatomique*, mot employé pour la première fois par M. Berthelot en 1856, dans son étude magistrale sur les combinaisons de la mannite, qui nous amènent aux alcools hexatomiques.

Et peu de temps après, en 1858, l'auteur, coordonnant au point de vue synthétique les résultats généraux de ses recherches, publiait un traité de *Chimie organique fondée sur la synthèse* qui marque une phase nouvelle dans la science chimique.

En ce qui concerne les alcools, et particulièrement les alcools polyatomiques, leur théorie générale a été formulée en 1862, telle à peu de chose près que, de nos jours, on la formule encore, dans les *Leçons sur les principes sucrés* professées en 1862 devant la Société chimique de Paris.

Dans la route que nous avons à parcourir, la seconde étape marquante est donc caractérisée par la synthèse des alcools monoatomiques d'une part, et de l'autre par la transformation profonde de la notion alcool étendue aux alcools polyatomiques.

Laissant de côté l'influence manifeste exercée par la méthode synthétique en chimie organique et par les procédés expérimentaux qu'elle met en œuvre, nous devons ici résumer en quelques mots la notion générale des alcools polyatomiques,

telle que M. Berthelot l'a formulée dès l'abord. C'est le complément, désormais indispensable, de celle des alcools monoatomiques.

La première impulsion avait été donnée par les découvertes sur les dérivés de la glycérine et sur ceux de la mannite, dont il ne faut pas séparer le remarquable ensemble des glycols de M. Wurtz. Ces résultats nouveaux et du plus haut intérêt cessaient d'être en harmonie avec ce qu'on savait des alcools monoatomiques. Une théorie nouvelle était nécessaire, et aussi une classification capable de mettre en relief les relations des corps anciennement ou nouvellement connus.

Ce cadre général de la question, on le trouve en 1862, tracé d'un seul jet, dans les leçons professées devant la Société chimique, avec cette ampleur si remarquable que nous trouvons empreinte sur tant d'autres conceptions du même auteur.

Et cette vue d'ensemble était assez profonde pour que, depuis lors, elle soit restée à peu de chose près intacte, en sorte que les découvertes des vingt dernières années n'ont guère fait autre chose que se ranger docilement à l'endroit convenu, confirmant ou accentuant l'exactitude de la donnée première.

Il n'est pas besoin de faire remarquer ici que cette théorie générale n'est pas un jeu de formules, ces dernières étant très explicitement reléguées au second plan (avec tout ce qui est question de langage).

C'est avant tout une théorie de faits, car l'auteur, tout en utilisant les matériaux que lui fournissaient les découvertes de ses prédécesseurs, y adjoint en outre une quantité véritablement surprenante d'observations, d'ordre synthétique pour la plupart, accumulées par lui en un laps de temps relativement court (1856-1862).

La superposition des fonctions, dont les *alcools à fonction mixte* constituent le premier exemple connu, est également annoncée comme une conséquence naturelle du principe fondamental qui consiste à considérer la glycérine comme jouant le rôle de *trois molécules d'alcool monoatomique intimement unies et inséparables*.

Un tel corps peut offrir chacune des réactions d'un alcool monoatomique répétées une fois, deux fois, trois fois, ou encore des réactions différentes accomplies l'une après l'autre.

La superposition des réactions entraînant avec elle la superposition des fonctions, toute la théorie des alcools polyatomiques peut être résumée dans l'algorithme suivant, dont nous empruntons l'énoncé à l'auteur de ces remarquables découvertes.

« Soit $a$ un alcool monoatomique, et $b$, $b'$, $b''$ ses dérivés, formés suivant une équation définie, qui peut être la même ou différente pour $b$, $b'$, $b''$ :

$$a + x - y = b$$
$$a + x' - y' = b'$$
$$a + x'' - y'' = b'';$$

« Un alcool triatomique sera représenté par

$$(a + a + a) = \mathrm{T};$$

il fournira :

« 1° Des dérivés primaires correspondant à

$$b + 2a,$$

c'est-à-dire

$$T + x - y;\ T + x' - y';\ T + x'' - y'';$$

« 2° Des dérivés secondaires correspondant à

$$b + b' + a,$$

c'est-à-dire :

$$T + (x - y) + (x' - y');$$

« 3° Des dérivés tertiaires correspondant à

$$b + b'' + b'',$$

c'est-à-dire :

$$T + (x - y) + (x' - y') + (x'' - y'').$$

« On peut se représenter ces dérivés tertiaires en les rattachant soit aux dérivés secondaires envisagés comme jouant eux-mêmes le rôle d'alcools monoatomiques ; soit aux dérivés primaires, envisagés comme jouant le rôle d'alcools diatomiques. On voit ici apparaître une nouvelle notion, celle des corps à *fonction mixte* ou *complexe*. En effet les dérivés primaires remplissent deux fonctions, savoir : la fonction nouvelle qui résulte de leur équation génératrice, et la fonction d'un alcool diatomique, qui résulte de la capacité de réaction de la glycérine incomplètement exercée. Ce sont, par exemple, à la fois des éthers et des alcools diatomiques, c'est-à-dire des *éthers-alcools*, ou bien des *aldéhydes-alcools*, des *acides-alcools*, des *alcalis-alcools*, etc.

« Les dérivés secondaires pourront représenter deux ou trois fonctions réunies, suivant qu'ils résulteront de deux réactions semblables ou différentes : ce seront des *diéthers-monoalcools*, des *dialdéhydes-monoalcools*, des *diacides-alcools* (acides bibasiques), des *diamines-alcools*, ou bien encore des *acides-éthers-alcools*, des *aldéhydes-éthers-alcools*, etc.

« Enfin les dérivés tertiaires pourront exercer deux ou trois fonctions simultanées, toujours suivant la nature des réactions qui les engendrent ; tels sont les *acides-diéthers*, les *acides-aldéhydes*, les *acides-alcalis*, cumulant deux fonctions en apparence contradictoires, etc. »

Cette théorie est d'autant plus remarquable qu'elle ne se borne pas à rendre compte des réactions des alcools polyatomiques, rattachés de la manière la plus naturelle à ce qu'on savait des alcools monoatomiques.

Elle offrait surtout l'avantage de comprendre dans ses déductions, et de relier très simplement aux alcools polyatomiques, cinq sur six des groupes fondamentaux qui se trouvaient, en 1854, en dehors de toute classification méthodique.

1° Les *corps gras neutres* avaient été le point de départ des idées nouvelles. Ils suivaient naturellement la glycérine.

2° Les *principes neutres avec excès d'hydrogène* du traité de Thenard (érythrine, mannite, glycérine, etc., cette dernière étant mise à part comme on vient de le dire), se répartissent en groupes naturels ayant pour noyaux la mannite caractérisée comme alcool hexatomique, l'érythrite, la pinite, la quercite, etc.

3° Les *principes sucrés neutres, sans excès d'hydrogène*, forment les deux groupes

des glucoses et des saccharoses, dont les types principaux sont étudiés ou découverts et définis, principalement en ce qui touche leur caractère d'alcools polyatomiques.

4° Les *principes neutres* (hydrates de carbone) *solubles ou insolubles* viennent se ranger à côté des précédents dont ils peuvent être envisagés comme les dérivés.

5° Enfin les corps très nombreux, susceptibles de se dédoubler en fournissant un glucose (glucosides), la plupart ternaires, et quelques-uns quaternaires (amygdaline), se trouvaient à leur tour rattachés par un lien théorique évident aux glucoses et, par suite, aux alcools polyatomiques.

6° Le sixième des groupes importants dont nous avons parlé est formé par les composés que nous désignons aujourd'hui sous le nom d'*albuminoïdes*.

Tout naturellement il restait en dehors de la théorie générale des alcools, et l'on sait que les expériences les plus récentes, celles surtout de M. Schutzenberger, sont venues éclairer la constitution spéciale et les relations toutes différentes de ce groupe de corps.

Si l'on ajoute maintenant, dans la série aromatique, l'institution de la classe des phénols qui date de 1862, on aura, en s'en tenant exclusivement aux grandes lignes, une idée de l'importance de l'œuvre de M. Berthelot, en ce qui touche aux alcools.

Ces généralisations, ainsi qu'on pouvait le prévoir, ont imprimé un élan nouveau aux découvertes relatives aux alcools qui se pressent, remarquables à la fois par le procédé qui y conduit et par leur nature même.

C'est une ère nouvelle, de laquelle date l'ensemble de faits et de notions qui constitue ce qu'on peut appeler la science actuelle.

A partir de ce moment, en effet, nous aurons à parler non seulement des alcools monoatomiques et de leurs isomères, dont la connaissance remonte à cette époque, mais aussi des alcools polyatomiques, car les travaux de M. Berthelot sur la glycérine ont eu pour corollaire presque immédiat la découverte, par M. Wurtz, de la classe importante des *glycols* (juillet 1856).

*Glycols.* — Rapprochant la notion de la glycérine, alcool triatomique, de celle de l'alcool ordinaire, monoatomique, M. Wurtz avait été conduit à penser « qu'il devait exister entre la glycérine et l'alcool des combinaisons intermédiaires dont la molécule serait diatomique, et qui correspondraient aux acides bibasiques. Ces alcools diatomiques, en se combinant à deux molécules d'acide monobasique, formeraient des composés intermédiaires entre les éthers et les corps gras neutres.

« L'expérience n'a pas démenti cette prévision. »

On voit avec quelle rapidité les idées synthétiques, dont M. Berthelot a été le promoteur, furent acceptées et développées, presque au moment même de leur apparition.

La classe des glycols en effet, si curieuse à tous égards, a surtout pour caractère distinctif d'être obtenue par voie synthétique et même par synthèse totale.

Quant au mot générique qui sert à la désigner, il a été appliqué d'abord par M. Wurtz à l'alcool diatomique dérivé de l'éthylène ou de son hydrure, et il l'a

appelé « *glycol* parce qu'il se rapproche à la fois par ses propriétés de l'alcool proprement dit et de la glycérine, entre lesquels il se trouve placé ».

On sait que les découvertes relatives aux glycols, et notamment celles de M. Wurtz, n'ont guère laissé au terme *glycol* le loisir de désigner simplement une espèce chimique isolée. Il a été, presque à l'instant même, transformé en terme générique, qui embrasse désormais la classe déjà nombreuse des glycols.

*Nouveaux alcools*. — Cependant les découvertes relatives aux alcools monoatomiques étaient loin de se ralentir, et même elles entraient dans une phase nouvelle avec la découverte de ce qu'on a appelé initialement les *isoalcools* ou encore : *nouveaux alcools*.

L'isomérie, reconnue dans les carbures d'hydrogène, devait en effet conduire à l'isomérie dans les alcools qui en dérivent, et c'est ce que l'expérience a vérifié de la manière la plus remarquable.

M. Berthelot avait fait connaître des procédés généraux de synthèse pour les alcools, au moyen des carbures et des acides minéraux (1857). Ces procédés lui ont permis de réaliser la synthèse de l'alcool ordinaire, à partir de l'éthylène, et en outre la synthèse d'un alcool propylique, obtenu au moyen du propylène et de l'acide sulfurique.

Cet alcool propylique, M. Friedel l'a préparé ensuite par l'hydrogénation de l'acétone, et bientôt après (1864) M. Wurtz, étudiant avec soin les éthers des alcools formés synthétiquement par la méthode de M. Berthelot, est parvenu à démontrer qu'ils appartiennent à une catégorie nouvelle d'alcools, isomères des alcools ordinaires. Ces alcools ont porté tout d'abord le nom d'*alcools d'hydratation* qui rappelle leur mode primitif de formation, et les distingue nettement des alcools ordinaires ou *alcools de substitution*. L'alcool amylique est celui qui a fourni à M. Wurtz, dans cet ordre d'idées, ses arguments les plus décisifs.

En résumé, l'alcool propylique de M. Berthelot diffère de l'alcool propylique de M. Chancel (ou alcool propylique normal) ; on l'a donc appelé *alcool isopropylique*. De même aussi l'alcool butylique de M. Wurtz est distinct de l'alcool butylique normal ; il a été désigné sous le nom d'*alcool isobutylique*.

En réalité, cependant, les circonstances ne sont pas semblables ; le parallélisme ne peut longtemps se soutenir entre ces deux corps, et il est regrettable que le nom d'alcool isobutylique ait été appliqué à l'alcool butylique de fermentation. Ainsi que nous le verrons plus loin, il conviendrait mieux à l'alcool butylique de M. de Luynes, mais nous ne devons pas, quant à présent, anticiper trop sur l'ordre chronologique des faits.

A cette époque en effet (1864-1865), la théorie des nouveaux alcools était controversée et présentée à des points de vue fort différents.

C'est alors que M. Kolbe a proposé de considérer les alcools comme dérivés du formène par substitution première de $HO^2$ à H pour former d'abord le *carbinol* ou alcool méthylique, puis, à partir du carbinol, tous les autres alcools monoatomiques par substitution des carbures à l'hydrogène restant.

Ce point demande à être développé davantage, puisque c'est le pivot de la théorie actuelle.

Dans toute sa simplicité, la conception de M. Kolbe peut se réduire à ceci :

Le formène étant

$$C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\end{array}\right.$$

le carbinol ou alcool méthylique sera :

$$C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\OH\end{array}\right.$$

Pour passer du carbinol à un autre alcool ordinaire, comme l'alcool éthylique, il suffira de remplacer (H) par ($CH^3$), ou ($H^2$) par ($CH^4$), et il vient alors :

$$C\left\{\begin{array}{l}CH^3\\H\\H\\OH\end{array}\right. \qquad \text{Alcool éthylique, ou méthylcarbinol.}$$

La substitution est unique, l'alcool qui en résulte est *primaire*.

Appliquons ces données aux deux alcools propyliques.

L'un d'entre eux peut être formé de la même manière que l'alcool éthylique, en se bornant à remplacer $CH^3$ par $C^2H^5$, la substitution dans le carbinol restant unique.

On a :

$$C\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\H\\H\\OH\end{array}\right. \qquad \begin{array}{c}\text{Éthylcarbinol, ou}\\ \text{alcool propylique primaire.}\end{array}$$

Tandis que l'alcool propylique d'hydratation (qui provient aussi de l'acétone) sera représenté par une formule dans laquelle on met en évidence la double substitution hydrocarbonée dont le carbinol est affecté.

Cet alcool isopropylique devient donc,

$$C\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\H\\OH\end{array}\right. \qquad \begin{array}{c}\text{Diméthylcarbinol, ou}\\ \text{alcool propylique secondaire.}\end{array}$$

Il est appelé *secondaire* par M. Kolbe, précisément en raison de la double substitution indiquée.

Et les homologues supérieurs, dont la formation est semblable, font également partie du groupe des alcools secondaires.

Cette notation claire, et qui rend compte d'un grand nombre de faits, n'a pas tardé à être employée par la majorité des chimistes ; c'est pourquoi les alcools

d'hydratation, ou isoalcools, ont bientôt été désignés sous le nom d'alcools secondaires, ou carbinols bisubstitués, les *alcools primaires* étant des carbinols monosubstitués.

Arrivée à ce point la question ne pouvait rester stationnaire. Logiquement, en effet, si cette théorie reposait sur quelque chose de fondé, il devait y avoir une troisième catégorie de carbinols trisubstitués ou tertiaires.

C'est ce que M. Boutlerow est parvenu, peu de temps après, à vérifier de la manière la plus heureuse (1867), et ses découvertes l'ont conduit à instituer une nouvelle classe d'alcools : les *alcools tertiaires*, dont il a fait connaître un grand nombre de représentants.

Pour établir le point de départ, il nous suffira de considérer le groupe des alcools butyliques isomères.

Deux alcools *primaires* seront le propylcarbinol et l'isopropylcarbinol,

$$C\left\{\begin{array}{l} C^3H^7 \\ H \\ H \\ OH \end{array}\right. \quad \text{et} \quad C\left\{\begin{array}{l} CH(CH^3)^2 \\ H \\ H \\ OH \end{array}\right.$$

Propylcarbinol, ou alcool butylique normal (MM. Lieben et Rossi).

Isopropylcarbinol. ou alcool bulytique de fermentation (M. Wurtz).

Un alcool butylique *secondaire*, ou éthylméthylcarbinol (M. de Luynes) aura pour formule :

$$C\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ CH^3 \\ H \\ OH \end{array}\right.$$

Et enfin l'alcool butylique *tertiaire*, ou triméthylcarbinol, est représenté naturellement par

$$C\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{array}\right.$$

Les alcools tertiaires représentent évidemment le terme de la réaction substitutive.

Notons au passage la différence profonde qui sépare l'alcool de fermentation de celui de M. de Luynes, qui, seul, peut être comparé d'une manière suivie avec l'alcool propylique secondaire.

La dénomination d'alcool isobutylique, parallèle à celle d'alcool isopropylique, lui revient donc à beaucoup plus juste titre qu'à l'alcool découvert par M. Wurtz.

Le progrès réalisé par les travaux de M. Berthelot ou par ceux que nous venons de résumer brièvement est surtout marqué en ce qui concerne les alcools polyatomiques.

En 1855 tout était à faire à ce point de vue.

En 1863 la théorie générale était assise sur ses fondements définitifs, et le cadre de la question tel à peu près qu'il est resté depuis lors.

En premier lieu, les alcools polyatomiques étaient reconnus et caractérisés comme tels, ce qui entraîne une extension notable dans la manière d'envisager la fonction en elle-même.

Les principaux types d'alcools triatomiques, tétratomiques, pentatomiques, hexatomiques, caractérisés ou étudiés à fond.

Enfin, les plus importants parmi les groupes de composés naturels viennent se ranger sans difficulté aucune dans les cadres nouvellement institués.

Les corps gras voient leur constitution définitivement établie par la synthèse.

Les principes sucrés se placent à côté des alcools d'atomicité élevée.

Les phénols sont caractérisés comme une classe à part.

On voit avec quelle rapidité les découvertes s'accumulent, soit à propos des alcools monoatomiques, soit à propos des alcools polyatomiques, et aussi des phénols.

Aussi est-ce véritablement une grande époque pour la chimie organique dont le domaine est considérablement accru, et les cadres élargis tout en gagnant en précision autant et plus qu'en étendue.

Ce mouvement scientifique est en outre marqué par une transformation profonde dans les méthodes générales dont il est bien difficile de ne pas faire remonter principalement l'honneur aux travaux de M. Berthelot. Car l'importance philosophique de la chimie découle surtout de la formation régulière, par voie synthétique, des principes fondamentaux à partir des éléments minéraux, ce qui revient à concentrer le problème synthétique dans la formation des carbures ou des alcools. Quant aux résultats, ils sont en nombre illimité.

Synthèses totales, ou, à leur défaut, synthèses partielles des principes immédiats, dont les conséquences générales ont une portée exceptionnelle.

Tout cela, désormais, fait partie de la science, et, dans le classique seulement, il serait facile de rassembler les matériaux d'une œuvre scientifique de premier ordre, et sans doute hors de pair dans la chimie contemporaine, si l'on ne connaissait du même auteur un autre ensemble d'importance au moins égale, et dont les conséquences ne vont à rien moins qu'à une rénovation de la chimie tout entière.

Transportant la question générale sur son terrain véritable, le terrain de la physique et de la mécanique, la thermochimie, en effet, ouvre à tous égards des horizons nouveaux et comme indéfinis. C'est la véritable chimie moderne, ou plus exactement la chimie de l'avenir ; et l'on pourra juger, chemin faisant, de quoi elle est déjà capable.

Mais nous nous trouvons, de la sorte, portés en plein courant dans les idées et la science actuelles, et c'est le moment d'arrêter ici notre historique.

# GÉNÉRALITÉS

## DÉFINITION DE LA FONCTION ALCOOL.

« Les alcools sont des principes neutres, composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement aux acides et de les neutraliser, en formant des éthers. Cette union est accompagnée par la séparation des éléments de l'eau. »

Nous empruntons à M. Berthelot cette définition devenue classique.

Elle embrasse évidemment l'immense majorité des cas.

Il convient toutefois de préciser quelques détails, afin d'écarter dès le principe certains rapprochements, notamment avec les oxydes métalliques.

Remarquons en outre que la composition ternaire n'est pas rigoureusement indispensable, puisque l'on connaît, surtout parmi les dérivés de substitution des phénols, un grand nombre de corps qui possèdent la fonction alcoolique et qui comptent néanmoins soit l'azote, soit le chlore, le brome ou l'iode, soit le soufre, soit même le silicium, au nombre de leurs éléments constitutifs.

Quant à l'assimilation avec un oxyde métallique hydraté, qui découlerait assez naturellement de la définition précédemment donnée, il ne sera pas inutile de faire ressortir que les éthers ne doivent pas plus être confondus avec les sels que les alcools ne doivent l'être avec les bases minérales.

Les propriétés physiques des éthers, en effet, sont déjà fort différentes de celles des composés salins qui leur correspondent.

Les propriétés chimiques sont encore plus dissemblables.

La lenteur avec laquelle les éléments constitutifs des éthers manifestent leurs affinités n'est pas moins caractéristique. Il n'y a pas de double décomposition immédiate soit avec les sels, soit avec les autres éthers.

Le rôle du temps, envisagé comme facteur nécessaire dans les réactions de chimie organique, est une donnée nouvelle qui a fait, à ce propos, son entrée dans la science.

Cette même condition, le concours du temps, préside à la formation des éthers, c'est-à-dire à la combinaison des acides avec les alcools, alors même qu'ils se dissolvent réciproquement de manière à constituer un système homogène pendant toute la durée des expériences.

La combinaison s'effectue progressivement et se continue parfois pendant des années, ainsi qu'on le verra à propos de l'éthérification en général.

L'électrolyse, enfin, vient apporter un caractère à l'appui du précédent.

Les sels fondus, ou les solutions salines, conduisent le courant électrique, et ce dernier les décompose en rassemblant à l'un des pôles le métal, et à l'autre le reste des éléments du sel. Le phénomène se produit pour ainsi dire instantanément,

dans l'intervalle qui sépare les deux pôles, et l'équilibre troublé sur un point se rétablit à l'instant dans toute la masse, par suite de la conductibilité électrolytique.

Avec les éthers, rien de semblable ; ils ne s'électrolysent pour ainsi dire pas, attendu qu'ils sont incapables de livrer passage au courant électrique.

Cette inaptitude à se laisser traverser par le courant pourrait servir à donner l'explication du rôle du temps dans les réactions éthérées, ainsi que de la neutralité apparente de tant de composés organiques à l'égard des sels et des autres réactifs.

*Relations avec les carbures d'hydrogène.* — Avant de passer outre, il est nécessaire d'établir d'abord comment les alcools se rattachent aux carbures, et comment la fonction carbure se modifie pour donner naissance à la fonction alcool.

A chaque carbure correspond au moins un, et souvent plusieurs alcools, tandis que, inversement à chaque alcool on ne peut rattacher directement qu'un seul carbure, contenant la même quantité de carbone.

La formation des alcools proprement dits, à partir des carbures saturés, peut se représenter d'une manière générale par les formules suivantes.

Un carbure saturé pouvant se représenter à volonté par :

$$\underbrace{C^{2n}H^{2n+2}}_{\text{Carbure forménique.}} = C^{2n}H^{2n}(H^2) = C^{2n}H^{2n-2}(H^2)(H)^2, \text{ etc.}$$

Dès lors la formation des divers alcools à partir d'un même carbure revient à :

[1] $\underbrace{C^{2n}H^{2n}(H^2)}_{\text{Carbure forménique.}}$ donne naissance à $\underbrace{C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)}_{\text{Alcool monoatomique.}}$

[2] $\underbrace{C^{2n}H^{2n-2}(H^2)(H^2)}_{\text{Carbure forménique.}}$ — $\underbrace{C^{2}H^{2n-2}(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Alcool diatomique.}}$

[3] $\underbrace{C^{2n}H^{2n-4}(H^2)(H^2)(H^2)}_{\text{Carbure forménique.}}$ — $\underbrace{C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Alcool triatomique.}}$

Et ainsi de suite.

L'alcool formé diffère du carbure par la quantité d'oxygène ajouté, laquelle est proportionnelle au nombre des substitutions de $(H^2O^2)$ à $(H^2)$.

C'est ainsi que le formène donne naissance à l'alcool méthylique, le premier terme de la série des alcools :

$$\underbrace{C^2H^2(H^2)}_{\text{Formène.}} \qquad \underbrace{C^2H^2(H^2O^2)}_{\text{Alcool méthylique.}}$$

L'hydrure d'éthylène, ou éthane, peut donner soit un alcool monoatomique (alcool ordinaire), soit un alcool diatomique (le glycol) :

[1] $\underbrace{C^4H^4(H^2)}_{\text{Hydrure d'éthylène.}}$ $\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool ordinaire.}}$

[2] $\underbrace{C^4H^2(H^2)(H^2)}_{\text{ydrure d'éthylène.}}$ $\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Glycol.}}$

Etc.

Quand on remonte des alcools aux carbures, les choses se passent d'une manière assez analogue, et l'alcool ordinaire, de même que le glycol, peut être ramené régulièrement à l'hydrure d'éthylène, identique dans les deux cas.

En effet, on transforme facilement l'alcool en éther chlorhydrique, qui n'est autre chose que le premier terme de l'action du chlore sur l'hydrure d'éthylène

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + HCl = \underbrace{C^4H^5Cl + H^2O^2}_{\text{Éther chlorhydrique.}}$$

Il suffit de terminer la transformation par une action réductrice, qui remplace le chlore par l'hydrogène, et conduit à l'hydrure d'éthylène $C^4H^6$.

De même le glycol engendre facilement un éther dichlorhydrique

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 2(HCl) = \underbrace{C^4H^4Cl^2 + 2(H^2O^2)}_{\text{Éther dichlorhydrique du glycol.}}$$

Cet éther s'identifie avec la liqueur des Hollandais, c'est-à-dire avec l'hydrure d'éthylène dans lequel $Cl^2$ s'est substitué à $H^2$.

Et l'on peut également éliminer $Cl^2$ par hydrogénation convenable, pour aboutir à $C^4H^6$, l'hydrure d'éthylène ou éthane, comme dans le cas précédent.

## FORMATION DES ALCOOLS

Jusque vers 1855, les alcools s'obtenaient par des moyens fort divers, mais, en tout cas, par voie analytique, aux dépens de composés plus complexes qu'ils ne le sont eux-mêmes.

En outre, ces formations diverses n'avaient pas entre elles de relations générales et régulières.

L'alcool méthylique avait été rencontré dans les produits de la distillation du bois. L'alcool ordinaire provenait uniquement de la fermentation des sucres ; et, dans les produits accessoires de cette fermentation, on était, en outre, parvenu à distinguer les alcools propylique, butylique et amylique *de fermentation*.

L'alcool éthalique avait été extrait du blanc de baleine.

Et l'alcool caprylique résultait de la décomposition de l'huile de ricin en présence des alcalis.

A côté de ces procédés variés, mais isolés en théorie, la synthèse a accumulé en nombre considérable des modes d'obtention pour les alcools, à partir des carbures d'hydrogène, ou même des éléments. Ces méthodes synthétiques ont établi des relations régulières entre les différents groupes et, théoriquement, elles dominent et coordonent le sujet tout entier, en montrant, pour chaque groupe, où se trouve le nœud de la question.

De plus, les procédés synthétiques sont souvent assez fructueux comme rendement pour lutter avec succès contre les anciens procédés analytiques, et même, fréquemment, se substituer à eux d'une manière définitive.

Nous décrirons, à propos de chaque variété d'alcools, les méthodes synthétiques et les méthodes analytiques qui leur sont applicables.

Ce qu'il y a de plus urgent, quant à présent, c'est de chercher à se rendre compte de la formation des alcools, en envisageant surtout le côté général et fonctionnel.

On ne connaît encore rien de bien positif sur la manière dont se forme le groupement d'où résulte le type carbinol, ou, ce qui revient au même, la fonction alcoolique, pas plus que sur le mécanisme profond qui préside à la fixation des éléments de l'eau sur un carbure donné.

Il serait cependant fort intéressant de pouvoir déterminer comment, sur un même carbure, se fixent une, deux fonctions alcooliques ou davantage, et de se rendre compte exact de la relation qui existe entre les alcools, dialcools, trialcools, etc.

Il semble bien que le maximum soit la fixation de ($H^2O^2$) alcoolique sur un carbure en $C^2$, deux fois ($H^2O^2$) sur un carbure en $C^4$, ce qui ramènerait les choses à une sorte de polymérie du méthylène ou plus exactement de l'alcool méthylique.

L'expérience nous apprend, en effet, que la série des glycols a pour premier terme $C^4H^6O^4$. De même la première glycérine est en $C^6$. Le premier tétralcool est en $C^8$, et ainsi de suite.

On voit que, pour le glycol, son point de départ est l'éthylène, ou son hydrure (hydrure de diméthylène), ou bien un dicarbinol (?) formé ainsi :

$$2(C^2H^4O^2) - H^2 = C^4H^6O^4.$$

A moins que, d'une manière analogue, mais qui paraît toutefois plus vraisemblable, on ne place le point de départ dans l'aldéhyde méthylique

$$C^2H^2O^2 [-]$$

lequel, par hydrogénation d'une seule molécule, fournirait l'alcool méthylique ou carbinol, duquel on peut dériver théoriquement tous les alcools monoatomiques, ainsi qu'on vient de le montrer à l'instant même.

Deux molécules d'aldéhyde méthylique soudées par hydrogénation,

$$2(C^2H^2O^2 [-]) + H^2 = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol}}$$

donneraient, par un mécanisme semblable, naissance au premier terme de la classe des glycols, le glycol éthylénique.

De même

$$3(C^2H^2O^2 [-]) + H^2 = \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine}}$$

produirait la glycérine propylique ou ordinaire.

Quatre molécules fourniraient l'érythrite. Six molécules fourniraient la molécule sucrée.

Une telle hypothèse, si l'expérience venait à la confirmer définitivement, simplifierait à tous les points de vue la théorie générale des alcools. Dès à présent toutefois elle s'appuie déjà sur un grand nombre d'expériences relatives à la formation des alcools par hydrogénation des aldéhydes.

Mais ce sont là des notions confuses sur lesquelles il ne convient pas d'insister davantage.

Le type monalcool, dialcool, trialcool, etc., une fois constitué, nous ne trouverons plus de difficulté à faire dériver de là les diverses variétés d'alcools, primaires, secondaires ou tertiaires. Il suffit de s'appuyer sur les différences présentées par les carbures, qui entrent dans le moule primitif en y apportant quelque chose de leur nature individuelle.

Il en est autrement pour les phénols.

Bien que la constitution intime de la molécule, dans ses rapports avec l'eau phénolique, nous échappe au même titre que celle des carbinols, on sait néanmoins que, les éléments de l'eau venant à se fixer sur une molécule d'acétylène (corps essentiellement incomplet), il en doit résulter une différence de structure très grande par rapport à la même fixation des éléments de l'eau sur un carbure saturé, d'où proviennent les carbinols.

La différence fondamentale résiderait donc dans le groupement initial et dans la saturation relative du carbure servant de point de départ, tous les intermédiaires étant ainsi prévus, pour passer de l'un à l'autre type.

Par suite deux moules distincts, s'il est permis de s'exprimer ainsi, se présentent à nous, dès qu'il s'agit des alcools.

Le premier, on pourrait dire le véritable moule des alcools proprement dits, c'est l'alcool méthylique, le *carbinol.*

Le second, c'est le *phénol.*

Doué de propriétés alcooliques exceptionnellement accentuées, et qui lui assignent une place spéciale à la tête de la série, l'alcool méthylique peut, théoriquement, donner naissance à tous les alcools vrais par simple substitution, dans sa molécule, d'un carbure d'hydrogène à un égal volume d'hydrogène du carbinol.

Nous avons vu plus haut qu'on peut aussi l'envisager comme donnant naissance aux alcools polyatomiques, car l'aldéhyde méthylique ou l'alcool méthylique ont, au fond, la même constitution, et peuvent se regarder comme équivalents à ce point de vue.

L'édifice chimique ainsi échafaudé a pour base, évidemment, la structure du formène lui-même, et, en effet, on verra que, plus ou moins nettement, selon la nature variable des carbures d'hydrogène qui figurent dans la molécule, tous les carbinols fonctionnent comme des corps saturés. En tout cas ils sont neutres au tournesol et, quand ils fixent les haloïdes comme le brome par exemple, il est permis d'admettre que la molécule incomplète qui annexe ainsi quelque chose, c'est le carbure lui-même et non l'alcool, le carbinol, qui par lui-même est saturé (alcool propargylique, etc.).

Dans le phénol, le groupement moléculaire est différent de ce que nous avons vu pour les carbinols. Sans que l'on soit encore en état de bien rendre compte de la manière dont l'eau alcoolique donne au composé son cachet fonctionnel et définitif, on voit tout au moins que la structure forménique initiale a disparu. Mais faut-il remonter jusqu'à l'acétylène pour rencontrer la source véritable des dissemblances qui existent entre carbinols et phénols, ou, plus prudemment, se borner à envisager la benzine avec son origine ternaire et sa stabilité si remarquable. C'est chose à décider ultérieurement.

Le dernier point de vue, toutefois, paraît mieux s'adapter aux faits actuellement connus.

Il est facile, en tout cas, de concevoir que l'eau alcoolique (c'est-à-dire en somme la fonction alcoolique), doive recevoir, de ses relations même avec les carbures générateurs, de profondes modifications dont découle tout d'abord la distinction des alcools et des phénols.

Dans le même ordre d'idées, les ressemblances constatées par différents auteurs entre les alcools tertiaires et les phénols monoatomiques n'ont rien qui doive surprendre, étant donné que le groupement ternaire fondamental du composé se rapproche plus ou moins de la structure de la benzine elle-même, et par suite des phénols.

Il n'y a plus, à cet endroit encore, qu'une question d'ordre thermique ; et tout porte à croire que, sur ce point comme sur tant d'autres, on doit chercher et espérer la solution dans l'étude attentive de la variation thermique du dégagement ou de l'absorption de chaleur, qui paraît constituer, en dernière analyse, la raison intime de tous ces changements superficiels ou profonds, tant ceux qui intéressent la constitution des molécules que leurs transformations multiples et graduées par voie de dérivation.

Il convient donc d'éviter sur ce sujet tout développement prématuré, et de se borner, quant à présent, à une série de constatations.

De même en ce qui touche la notion essentielle de la superposition des fonctions alcooliques, c'est-à-dire quant à la manière dont l'eau alcoolique se fixe sur le carbure pour fournir un carbinol unique ou multiple. Dans ce dernier cas, le carbinol multiple (alcool polyatomique) a-t-il une constitution différente du carbinol monoatomique, ou provient-il uniquement d'une sorte de polymérisation du carbinol monoatomique initial et typique, l'alcool méthylique?

Bien que la dernière hypothèse nous paraisse la plus probable, ainsi qu'on l'a vu plus haut, il faut avouer que nous ne sommes pas encore en mesure de trancher ces questions qui pourtant dominent le sujet tout entier.

Il serait donc au moins inutile d'insister sur ces vues théoriques, avant que le sujet ait été approfondi, à ce point de vue, par le côté expérimental.

La séparation entre alcools et phénols étant ainsi placée à la base, la distinction entre les différentes variétés d'alcools et de phénols s'établit ensuite d'une manière toute naturelle.

Chaque carbinol, dans son ensemble et par sa forme extérieure, appartient donc à la classe des composés saturés, mais le carbure forménique qui sert de moule, en dehors de la substitution alcoolique première, peut se prêter à des substitutions nouvelles, grâce auxquelles d'autres carbures viennent remplacer l'hydrogène à volumes égaux.

Or ces carbures peuvent différer profondément, les uns étant saturés, les autres incomplets d'une manière variable.

De là découlent forcément diverses catégories d'alcools plus ou moins saturés d'hydrogène.

Mais il ne faut jamais perdre de vue que la proportion numérique de l'hydrogène par rapport au carbone n'est rien en comparaison de la structure interne du carbure. C'est ainsi que l'allylène nous offrira le véritable type d'un carbure incomplet, tandis que la benzine fonctionne comme carbure saturé, bien que numériquement inférieur comme teneur en hydrogène.

## CLASSIFICATION THÉORIQUE DES ALCOOLS.

Si les desiderata exprimés plus hauts étaient réalisés, si les lacunes que nous venons d'indiquer étaient comblées, la classification générale des alcools se ferait d'une manière absolument méthodique. Peut-être ne sera-t-il pas inutile d'en tracer ici le cadre théorique, en nous bornant aux lignes principales.

En voici le schéma.

### I. CARBINOLS.

En premier lieu les carbinols, différenciés entre eux par la nature des carbures substitués dans la molécule de l'alcool méthylique.

Ce qui donne :

1. *Alcools forméniques* ou complètement saturés.

Ce sont les alcools ordinaires.

2. *Alcools paraffèniques*. — La saturation existe encore, mais seulement relative, et produite par un mécanisme différent. Le carbure appartient à la série des paraffènes, qui ne fixent pas les haloïdes.

3. *Alcools acétyléniques*, dont l'alcool allylique est le type le mieux étudié. Ce sont de véritables alcools incomplets. Le carbure est lui-même non saturé, et capable de fixer les haloïdes.

4. *Alcools camphéniques*, ayant pour principaux types le bornéol, la terpine. Le carbure initial faisant partie des carbures térébéniques ou analogues.

5. *Alcools aromatiques*. — Ce sont les carbinols dans lesquels la benzine, ou l'un de ses dérivés, entre dans la molécule à titre de carbure saturé. Ils ont, naturellement, les propriétés des alcools ordinaires.

6. Etc.

Chacune de ces catégories d'alcools comporte, en outre, l'existence d'alcools monoatomiques, diatomiques, triatomiques, hexatomiques, etc.

Et, de plus, à chaque formule, peuvent correspondre divers alcools isomères : primaires, secondaires ou tertiaires (Voir ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS).

## II. PHÉNOLS.

La seconde classe comprend les phénols, caractérisés par la fixation de l'eau sur le noyau benzénique unique ou multiple.

Dans les *phénols véritables*, chaque molécule acétylénique d'un noyau benzine ne peut fixer qu'une molécule d'eau douée du caractère phénolique.

Les phénols se subdivisent naturellement en phénols monobenzéniques et polybenzéniques; et d'autre part, chaque groupe se sépare en phénols mono et polyatomiques, comme les carbinols.

On voit qu'en définitive les phénols sont des alcools polyacétyléniques dans lesquels le groupement de l'acétylène est ternaire (benzine).

Par extension, on range souvent parmi les phénols les alcools dérivés des carbures polyacétyléniques autres que la benzine.

Cela ne peut avoir lieu dans tous les cas si l'on procède avec rigueur, attendu que les *alcools styroléniques, naphtaléniques* (naphtols) ou *anthracéniques* (anthrols, etc.) ne sont réellement comparables aux phénols que quand la substitution a lieu sur une molécule d'acétylène faisant partie d'un noyau benzine. Or il est facile de se rendre compte qu'il n'en est pas toujours ainsi.

On voit dès lors apparaître toute la série des intermédiaires entre les phénols et les carbinols, présentant des caractères fonctionnels relevant de l'un et de l'autre groupe. Plusieurs des alcools dits *aromatiques* nous présenteront ce caractère.

Une place voisine des phénols, bien que distincte de ces derniers, doit être réservée aux alcools dérivés, comme le mésitylol, de carbures dont le groupement ternaire rappelle celui de la benzine. Le mésitylène en effet peut être regardé comme du triallylène, et comparé dès lors au triacétylène.

## III. ALCOOLS A FONCTIONS MIXTES.

Vient enfin la vaste classe des alcools à fonctions mixtes.

C'est la classe la plus nombreuse, *à priori*, bien que la moins étudiée peut-être; et de fait, son domaine s'accroît tous les jours, non seulement par la découverte de nouveaux composés, mais surtout à mesure que l'on arrive à mieux connaître, dans chaque cas particulier, la véritable nature de la fonction alcoolique.

Cette catégorie comprend en première ligne les alcools-phénols, puis les alcools éthers, alcools-aldéhydes, alcools-acides, etc.

En suivant cet ordre d'idées, on arriverait à faire rentrer dans cette classe de composés les alcools multivalents à la fois primaires et secondaires, ou primaires tertiaires, etc., toutes les fois qu'on est en mesure de préciser la nature des diverses fonctions alcooliques superposées.

Telle est, dans ses grandes lignes, la classification des alcools.

Cette classification théorique suppose connues non seulement la nature du carbure ou des carbures générateurs, mais en même temps les relations de l'eau alcoolique avec l'édifice chimique du carbure.

Dans la plupart des cas, sinon dans tous, on ne possède à cet égard que des notions très vagues et très incomplètes.

Pratiquement, on ne pourrait appliquer cette méthode avec quelque certitude dans les détails. Aussi, pour la description des alcools, nous éviterons de pousser la subdivision à un degré aussi avancé, et nous laisserons forcément dans le même groupe des alcools qu'une étude plus approfondie viendra, plus tard sans doute, isoler les uns des autres, conformément aux données théoriques esquissées plus haut.

C'est ainsi par exemple que nous réunirons ensemble les alcools monoatomiques, diatomiques, triatomiques, etc., quel que soit le caractère spécial de la fonction unique ou multiple.

Quoi qu'il en soit de ces considérations d'ordre théorique, et forcément un peu aléatoires, ce qui ressort de l'ensemble des faits établis expérimentalement, c'est que la fonction alcool est liée à la fixation des éléments de l'eau sur les carbures d'hydrogène, que cette fixation ait lieu par *substitution* ou par *addition.*

D'autre part, la structure du carbure lui-même, sa nature et sa constitution exercent nécessairement une influence sur les propriétés de l'alcool formé. De là les subdivisions en alcools désignés par les dénominations de *normaux*, *primaires*, *secondaires*, *tertiaires*, *phénols* et à *fonction mixte*.

Tout cela se conçoit quelle que soit la théorie ou la notation qu'on emploie, et cela se traduit à peu de chose près par les mêmes formules, puisque, en notation équivalentaire, la caractéristique de la fonction alcoolique est $H^2O^2$ ; et l'on sait que, dans la notation atomique, c'est l'oxhydryle (ΘH) qui remplit un rôle identique.

Au lieu de prendre pour point de départ les carbures forméniques ou saturés, si l'on prend les carbures incomplets, éthyléniques, acétyléniques ou autres, il est facile de comprendre que la substitution de $(H^2O^2)$ à $(H^2)$ puisse s'effectuer une ou plusieurs fois dans ces carbures, ce qui donnera naissance à des alcools monoatomiques ou polyatomiques, incomplets eux aussi, et capables de fixer du brome ou des éléments analogues.

Nous citerons l'alcoool allylique et l'alcool propargylique qui sont dans ce cas.

## ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS.

L'historique nous a montré comment on a été graduellement conduit à admettre l'existence possible de plusieurs alcools distincts répondant à la même formule.

Et nous avons présenté le résumé des méthodes expérimentales qui ont servi à découvrir d'abord (M. Berthelot), puis à distinguer (M. Wurtz) les isoalcools de leurs isomères.

On a dit également de quelle manière M. Kolbe a proposé d'envisager théoriquement leur formation et leur structure distincte.

Ces vues théoriques fécondes ont eu pour conséquence la découverte des alcools tertiaires par M. Boutlerow. Cet ensemble de faits constitue aujourd'hui l'un des chapitres les plus intéressants de l'histoire chimique des alcools.

En principe, ces différences proviennent de celles qui préexistent dans les carbures générateurs, et déjà l'étude que l'on vient de faire sur les relations entre les carbures et les alcools a fourni sur ce sujet des données d'une certaine importance.

Il s'agit maintenant d'entrer un peu plus dans le détail, d'expliquer ces isoméries et d'indiquer la signification exacte des termes usités actuellement dans la science pour distinguer entre eux ces différents alcools.

D'ailleurs ces développements contribueront à préciser, et en même temps à élargir la notion de la fonction alcoolique elle-même.

Envisageant la question par son aspect général, nous devons commencer par indiquer le mode de formation (en insistant de préférence sur les méthodes synthétiques), puis les caractères généraux, en même temps que les propriétés et les réactions spécifiques de chacune des trois variétés d'isomères admis dans les alcools.

Ces variétés sont au nombre de trois. Savoir :

Alcools primaires,
Alcools secondaires,
Alcools tertiaires.

Nous ne faisons pas de chapitre à part pour les alcools normaux, qui rentrent dans les alcools primaires.

Quant à la dénomination de *pseudo-alcools*, qu'il avait été question d'appliquer à une classe à part, ayant pour type l'hydrate d'amylène de M. Wurtz, elle a disparu de la science depuis qu'il a été démontré qu'elle ferait double emploi avec l'une des catégories ci-dessus.

L'hydrate d'amylène en particulier, étudié à nouveau par M. Wischnegradsky, lui a fourni l'occasion d'établir que cet alcool appartient au groupe des alcools tertiaires, et n'est autre que le diméthyléthylcarbinol.

Et cette facilité qu'il présente de se décomposer en carbure et en eau a été depuis retrouvée dans tout le groupe des alcools tertiaires. Elle constitue aujourd'hui l'une de leurs caractéristiques générales les plus tranchées.

Les phénols sont, tout d'abord, mis à part à cause du caractère spécial que revêt l'isomérie dans les combinaisons aromatiques. Il en sera question après les carbinols.

Attachons-nous principalement à l'isomérie dans les alcools monoatomiques.

Nous venons de dire qu'on les divise en trois classes : alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Cette nomenclature emprunte, comme on voit, les désignations déjà devenues usuelles pour les amines primaires, secondaires, tertiaires, etc., suivant le nombre des substitutions effectuées dans la molécule.

## Alcools primaires.

Les alcools primaires ont pour type l'alcool ordinaire. Ils représentent la fonction alcool dans toute sa pureté, ou du moins sous sa forme la plus accentuée.

Ils dérivent des carbures d'hydrogène par fixation d'oxygène, cette fixation étant, en définitive, une substitution des éléments de l'eau à l'hydrogène (à volumes gazeux égaux) :

$$\underbrace{C^2H^2(H^2)}_{\text{Formène.}} \quad \text{devient} \quad \underbrace{C^2H^2(H^2O^2)}_{\text{Alcool méthylique.}}$$

$$\underbrace{C^4H^4(H^2)}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} \quad \text{devient} \quad \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}}$$

Etc.

Telle est la raison pour laquelle cette classe d'alcools a porté aussi le nom d'*alcools de substitution*.

Cette substitution, d'autre part, s'effectue par voie indirecte, ainsi qu'on le verra quand il sera question des méthodes de synthèse applicables à ces alcools.

La catégorie des alcools proprement dits, ou primaires, est définie expérimentalement par l'ensemble et la nature de leurs dérivés.

Prenons comme exemple l'alcool éthylique.

L'alcool ordinaire donne régulièrement naissance aux dérivés suivants :

1° Par perte d'hydrogène il produit un *aldéhyde :*

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}} - H^2 = \underbrace{C^4H^4(O^2)(-)}_{\text{Aldéhyde.}}$$

2° Par perte d'eau, $(H^2O^2)$, il fournit un *carbure d'hydrogène*, l'éthylène :

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}}$$

3° Par substitution de l'oxygène à l'eau, à volumes gazeux égaux, il donne un *acide :*

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}} + O^4 - (H^2O^2) = \underbrace{C^4H^4(O^4)}_{\text{Acide acétique.}}$$

4° Si la substitution à $(H^2O^2)$ s'effectue au moyen d'un acide, toujours à volumes gazeux égaux, c'est un *éther* qui prend naissance :

| | |
|---|---|
| Alcool | $= C^4H^4(H^2O^2)$, |
| Éther chlorhydrique | $= C^6H^4(HCl)$, |
| Éther acétique | $= C^4H^4(C^4H^4O^4)$, etc. |

5° Si c'est l'ammoniaque $(AzH^3)$ qui se substitue à $(H^2O^2)$, on obtient un *alcali organique* ou *ammoniaque composée :*

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}} + (AzH^3) - (H^2O^2) = \underbrace{C^4H^4(AzH^3)}_{\text{Éthylamine.}}$$

6° L'action du chlore sur l'alcool conduit d'abord à l'élimination de $(H^2)$, sous forme d'acide chlorhydrique, après quoi la substitution chlorée s'effectue progressivement sur l'aldéhyde résultant de cette formation première.

Ici nous retrouvons l'aldéhyde, c'est-à-dire la structure du carbinol, moins $H^2$. Ce sujet est trop important pour qu'il n'en soit pas à nouveau question, d'une manière plus détaillée, à propos de la formation synthétique des alcools.

### Synthèse des alcools primaires

La science possède aujourd'hui un ensemble de méthodes synthétiques qui permettent d'arriver à la formation des alcools à partir des carbures d'hydrogène, eux-mêmes obtenus, pour la plupart, au moyen des éléments (Voy. CARBURES D'HYDROGÈNE).

En dehors de ces méthodes générales et directes, on en connaît d'autres qui vont aussi prendre leur point de départ dans les carbures d'hydrogène, mais en passant soit par les aldéhydes, soit par les acides, qui peuvent être envisagés comme dérivés d'oxydation directe ou indirecte des carbures d'hydrogène.

Ces méthodes sont donc moins directes que les premières, mais néanmoins on en a souvent tiré parti.

Elles permettent, en particulier, de préparer par synthèse soit les alcools primaires, soit les alcools secondaires, suivant le produit qui sert de point de départ. Aussi la majeure partie des considérations qui vont suivre sont applicables aux alcools secondaires, à condition d'y apporter les modifications ou réserves que nous aurons soin d'indiquer chemin faisant.

Commençons par les alcools monoatomiques.

Deux méthodes générales permettent de passer des carbures aux alcools :

1° Par substitution,

2° Par addition.

Les deux types de ces formations synthétiques nous seront fournis par les synthèses de l'alcool méthylique d'une part, et de l'alcool ordinaire d'autre part, telles que M. Berthelot les a réalisées (1857-1861).

*Méthode de substitution.* — Tout carbure peut donner naissance à un alcool par la substitution de $(H^2O^2)$ à $(H^2)$. L'alcool formé diffère en définitive du carbure par une addition d'oxygène :

$$C^{2n}H^{2n}(H^2) \text{ devient } C^{2n}H^{2n}(H^2O^2).$$

Dans l'exemple cité plus haut, le point de départ est le formène $C^2H^4$ ou $C^2H^2(H^2)$. On commence par remplacer $H^2$ par un même volume de gaz chlorhydrique :

$$\underbrace{C^2H^2H^2}_{\text{Formène.}} + Cl^2 = \underbrace{C^2H^2(HCl)}_{\text{Éther méthylchlorhydrique.}} + HCl$$

On arrive ainsi à l'éther méthylchlorhydrique.

Cet éther, décomposé par la potasse, fournit de l'alcool méthylique.

On peut encore, et plus facilement, surtout pour les homologues supérieurs, transformer en éther acétique qui subit avec plus de régularité la saponification d'où provient finalement l'alcool.

En somme, cela revient à remplacer l'acide chlorhydrique par l'eau, toujours à volumes gazeux égaux.

On a donc successivement :

$$C^2H^2(H^2), \text{ puis } C^2H^2(HCl), \text{ et enfin } C^2H^2(H^2O^2).$$

C'est une synthèse totale, puisque le formène a été obtenu à partir des éléments.

La méthode a été vérifiée ultérieurement par MM. Pelouze et Cahours, sur les principaux termes de la série forménique : elle est donc d'une application générale et même, en principe illimitée. Toutefois, la pratique met souvent en présence de difficultés qui nécessitent l'emploi de certains intermédiaires. C'est ainsi que, dans la synthèse des glycols par M. Wurtz, ce n'est point le carbure forménique ou saturé que l'on emploie, c'est le carbure éthylénique $C^{2n}H^{2n}$ qui sert de point de départ.

Transformé d'abord en bromure $C^{2n}H^{2n}Br^2$ qui équivaut à :

$$C^{2n}H^{2n-2}(HBr)(HBr),$$

il est ensuite amené à l'état d'éther diacétique, et finalement de glycol

$$C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)(H^2O^2).$$

M. Carius fixe directement l'acide hypochloreux sur le carbure éthylénique, ce qui facilite le remplacement définitif par les éléments de l'eau.

Il convient de remarquer, toutefois, que, parmi les glycols ainsi produits, le glycol ordinaire ou éthylénique seul appartient à la catégorie des alcools primaires.

Ce mode de formation des glycols peut d'ailleurs être envisagé comme intermédiaire entre la méthode de substitution et la méthode d'addition.

Enfin la méthode de substitution, combinée avec la réduction par l'hydrogène, permet de parcourir les différents degrés d'une même série d'homologues.

En partant de l'alcool méthylique, il est donc possible de parvenir aux termes

les plus élevés de la série. Il suffit de préparer l'éther cyanhydrique de l'alcool qui sert de point de départ. Cet éther, réduit par l'acide iodhydrique, donne le carbure forménique, homologue supérieur de celui qui a servi à préparer l'alcool dont on est parti. On peut maintenant répéter sur ce carbure la même série d'expériences qui ont donné naissance à l'alcool initial. Elles conduiront évidemment à obtenir l'homologue supérieur et ainsi de suite indéfiniment.

C'est de la sorte que le formène $C^2H^2(H^2)$ ayant donné l'alcool méthylique

$$C^2H^2(H^2O^2),$$

ce dernier fournit l'éther

$$C^2H^2(C^2HAz).$$

Cet éther à son tour, traité par l'acide iodhydrique, se change en hydrure d'éthylène

$$C^2H^2(C^2H^4),$$

lequel, devient ensuite alcool éthylique

$$C^4H^4(H^2O^2),$$

puis éther cyanhydrique

$$C^4H^4(C^2HAz),$$

d'où l'on tire l'hydrure de propylène

$$C^4H^4(C^2H^4),$$

au moyen de l'acide iodhydrique, ce qui nous amène au groupe propylique, etc.

*Méthode d'addition.* — Cette méthode n'est applicable qu'aux carbures non saturés : éthyléniques, acétyléniques, etc.

Prenons comme exemple la synthèse de l'alcool ordinaire.

On peut, ou bien combiner l'éthylène avec un hydracide, puis transformer en éther acétique et enfin en alcool :

$$\underbrace{C^4H^4(-)}_{\text{Éthylène.}} \quad \text{devient} \quad \underbrace{C^4H^4(HI)}_{\text{Éther iodhydrique.}} \quad \text{puis} \quad \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}}$$

Ou bien se servir d'acide sulfurique concentré qui absorbe lentement le gaz oléfiant, sous l'influence d'une agitation prolongée. Le produit de la réaction est l'acide sulfovinique. On le décompose par ébullition en présence de l'eau, ce qui fournit l'alcool.

Dans ce cas on a :

$$\underbrace{C^4H^4(-)}_{\text{Éthylène.}} \quad \text{puis} \quad \underbrace{C^4H^4(S^2H^2O^8)}_{\text{Acide sulfovinique.}} \quad \text{et enfin} \quad \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}}$$

La synthèse est totale, comme la précédente, puisque l'éthylène peut se former à partir des éléments. Et ainsi des autres.

A l'origine, dans le but d'écarter toute incertitude quant à la signification du

résultat définitif, M. Berthelot a pris soin de tirer l'éthylène d'une source exclusivement minérale.

Le carbone provenait du carbonate de baryte.

Il passait successivement à l'état d'oxyde de carbone, puis de formiate de potasse, de formiate de baryte, et enfin d'éthylène.

Cet éthylène était combiné d'abord au brome, puis régénéré à nouveau et enfin combiné à l'acide sulfurique, puis amené à l'état d'éthylsulfate de baryte cristallisé, avant de servir à la préparation de l'alcool.

Ces alternatives de combinaisons successives, de passages à l'état gazeux et à l'état cristallisé, sans subir aucun contact avec les substances organiques, donnent évidemment à l'ensemble de la démonstration synthétique un caractère de certitude absolue quant à la formation de l'alcool au moyen d'éléments purement minéraux.

Cette même méthode, qui fournit l'alcool ordinaire à partir de l'éthylène, ainsi que nous venons de le dire, quand on vient à l'appliquer aux homologues supérieurs de ce carbure (propylène, butylène, amylène), donne naissance non pas aux alcools primaires homologues de l'alcool éthylique, mais bien à des alcools secondaires, ainsi que l'a parfaitement observé M. Wurtz.

Il en est, du reste, de même pour les glycols dérivés des bromures de ces mêmes hydrocarbures.

*Hydrogénation des aldéhydes.* — Les carbures peuvent donner naissance aux aldéhydes, par oxydation directe ou indirecte. Dans ce dernier cas on passe souvent par l'intermédiaire des dérivés chlorés.

L'hydrure d'éthylène

$$C^4H^4(H^2)$$

donne d'abord

$$C^4H^4(Cl^2),$$

et enfin

$$\underbrace{C^4H^4(O^2)}_{\text{Aldéhyde.}}$$

La substitution se fait à équivalents égaux.

Directement, l'oxygène peut se fixer sur les carbures incomplets. Soit l'éthylène

$$\underbrace{C^4H^4(-)}_{\text{Éthylène.}} + O^2 = \underbrace{C^5H^5O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Pour arriver aux alcools, il reste à fixer l'hydrogène ($H^2$) sur les aldéhydes.

M. Cannizzaro, en 1853, a fait voir que les aldéhydes aromatiques, chauffés avec une solution alcoolique de potasse, engendrent les alcools correspondants.

Il a ainsi découvert l'alcool benzylique, dérivé de l'essence d'amandes amères, et type d'un groupe important d'alcools dont il a fait connître d'autres termes encore.

Un autre exemple peut être tiré de la formation de l'alcool campholique à partir du camphène (M. Berthelot).

Le camphène est d'abord transformé par oxydation en camphre :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}(-)}_{\text{Camphène.}} + O^2 = \underbrace{C^{20}H^{16}O^2}_{\text{Camphre.}}$$

Le camphre, à son tour, traité à chaud par la potasse alcoolique, donne l'alcool campholique ou bornéol :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}(O^2)}_{\text{Camphre.}} + H^2 = \underbrace{C^{20}H^{16}(H^2O^2)}_{\text{Alcool campholique.}}$$

Une autre méthode, plus directe peut-être, consiste à traiter les aldéhydes, à la température ordinaire, par l'hydrogène naissant de l'amalgame de sodium (M. Wurtz). On a ainsi avec l'aldéhyde

$$\underbrace{C^4H^4(O^2)}_{\text{Aldéhyde.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}}$$

Cette formation est surtout précieuse par sa généralité. Elle s'applique en effet aux alcools primaires comme aux alcools secondaires ; il suffit de remplacer, dans ce cas, les aldéhydes par les acétones (M. Friedel).

Les alcools polyatomiques eux-mêmes fournissent des exemples de synthèses partielles, ou même totales, obtenues de cette manière. M. Linnemann a montré en 1862 que l'hydrogénation de la lévulose conduit à la mannite, et M. G. Bouchardat a fait voir ensuite que la galactose, dans les mêmes conditions, donne naissance à la dulcite.

Cette formation des alcools, par hydrogénation des composés oxygénés incomplets (aldéhydes, acétones, carbonyles, etc.), présente, on le voit, un intérêt capital.

Pour les alcools monoatomiques, on peut dire en quelque sorte que c'est la réaction fondamentale au point de vue de la constitution, en ce sens qu'elle permet de décider à coup sûr si l'on se trouve en présence d'un alcool primaire ou secondaire.

On en peut rapprocher, dans la série aromatique, l'hydrogénation des quinons, donnant naissance aux hydroquinons. Mais c'est ici un cas à part, tandis que, sans sortir du type carbinol, on peut suivre le parallélisme expérimental sur les alcools dits aromatiques, dans lesquels on rencontre un ou plusieurs noyaux benzéniques.

En effet, nous pouvons prendre un autre exemple tiré de l'hydrogénation à froid de l'essence d'amandes amères

$$C^{14}H^6O^2,$$

qui va nous donner, 1° comme produit principal, l'*alcool benzylique monoatomique*

$$C^{14}H^8O^2,$$

2° comme réaction secondaire, l'*hydrobenzoïne*

$$C^{28}H^{14}O^4$$

et son isomère l'*isohydrobenzoïne*, glycols où se rencontre la molécule benzylique doublée, avec formation intermédiaire de *benzoïne*

$$C^{28}H^{12}O^{2},$$

sorte d'acétone diatomique, ou de polymère de l'aldéhyde benzoïque.

Autour de la benzoïne viennent se grouper un certain nombre de corps tels que le *benzyle*

$$C^{28}H^{10}O^{4},$$

qui fonctionne comme acétone diatomique, et la *désoxybenzoïne*

$$C^{28}H^{12}O^{2},$$

qui paraît être un acétone monoatomique, dérivant du précédent par hydrogénation en liqueur acide.

Tous ces corps se rattachent d'ailleurs au stilbène (Voy. CARBURES D'HYDROGÈNE).

Ici les composés obtenus ne sont pas tous unitaires.

Du moins sont-ils susceptibles de se dédoubler par oxydation en deux molécules benzyliques.

Pour les alcools polyatomiques, l'hydrogénation des aldéhydes n'est pas moins importante. Non seulement les aldéhydes diatomiques, triatomiques reproduisent l'alcool par hydrogénation régulière, mais, dans certaines conditions, les aldéhydes monoatomiques peuvent doubler, tripler leur molécule et fournir des alcools polyatomiques, ainsi qu'on vient déjà d'en avoir un exemple à l'instant même.

C'est un point qui mérite d'autant plus de fixer l'attention qu'on voit ici le type carbinol (dont la structure existe au moins implicitement dans l'aldéhyde) se polymériser pour donner naissance à un alcool polyatomique.

La réaction est donc complexe en elle-même.

Le phénomène fondamental, comme aussi le produit principal, est ordinairement la production de l'alcool monoatomique primaire, mais, simultanément, une réaction secondaire tout aussi intéressante conduit à la formation d'un glycol, d'une manière analogue à ce que nous venons de relater pour l'hydrogénation de l'essence d'amandes amères, ou aldéhyde benzylique.

Nous voyons en effet l'aldéhyde ordinaire soumis à l'hydrogénation fournir un butylglycol (M Kékulé),

$$2[C^{4}H^{4}O^{2}(-)] + H^{2} = \underbrace{C^{8}H^{10}O^{4}}_{\text{Butylglycol.}}$$

obtenu ultérieurement, et d'une manière plus directe, au moyen de l'aldol (M. Wurtz).

Et, dans ce cas, les deux molécules aldéhydiques se sont intimement unies en un composé unitaire, puisque la totalité du carbone du glycol produit passe dans l'aldéhyde crotonique

$$C^{8}H^{6}O^{2},$$

qui en dérive par oxydation ménagée.

Ici, l'intermédiaire qui préside au doublement de la molécule est l'aldol.

Il n'est pas besoin de multiplier davantage les exemples, on voit toute la portée de cette réaction curieuse, et l'intérêt qu'elle présente au point de vue de l'accumulation de la fonction alcoolique.

*Hydrogénation des acides.* — Les acides, que l'on peut aussi dériver des carbures par voie plus ou moins directe, sont susceptibles de donner par hydrogénation des alcools provenant de la substitution de $(H^2O^2)$ à $(O^4)$.

Mais cette réduction est, dans la majorité des cas, pénible à effectuer.

M. Kolbe, le premier, a montré, en 1856, que l'hydrogène naissant peut réagir sur les chlorures ou cyanures acides, pour donner les acides. Il a obtenu dans ces conditions l'acide acétique.

M. Linnemann a effectué plus tard une formation analogue en prenant comme point de départ les anhydrides eux-mêmes.

On peut aussi, comme l'a fait encore M. Linnemann, combiner plusieurs séries de réactions de manière à partir d'un acide pour aboutir à l'alcool correspondant.

Dans ce cas, l'acide est transformé d'abord en sel ammoniacal, puis en nitrile, puis en alcali (réaction de Mendius), et enfin l'alcali, traité par l'acide nitreux, fournit l'alcool.

On parcourt ainsi des étapes nombreuses représentées par les formules suivantes, qui traduisent ce qui se passe dans le groupe butylique, et à partir de l'acide butyrique, qui a servi aux expériences de M. Linnemann :

| | |
|---|---|
| $C^8H^8(O^4)$ | Acide butyrique. |
| $C^8H^9Az$ | Butyronitrile. |
| $C^8H^8(AzH^3)$ | Butylamine. |
| $C^8H^8(AzHO^4)$ | Éther nitreux. |
| $C^8H^8(H^2O^2)$ | Alcool butylique. |

Toutefois l'alcool butylique, péniblement obtenu comme on vient de le voir, ne répond pas absolument à l'acide dont on est parti. En effet, c'est l'alcool butylique de fermentation, ou isobutylique, auquel on arrive, et non à l'alcool normal.

On a donc là, notons-le en passant, une transition entre un alcool normal et un alcool simplement primaire. C'est un sujet sur lequel nous reviendrons.

La solution du problème a été donnée d'une manière complète par MM. Lieben et Rossi, en 1871.

Partant de la réaction de Piria, qui donne naissance aux aldéhydes quand on distille les sels calcaires des acides gras avec du formiate de chaux, MM. Lieben et Rossi ont obtenu la série des aldéhydes, qu'ils ont ensuite convertis en alcools par la méthode de M. Wurtz, au moyen de l'amalgame de sodium.

Le produit est un alcool primaire.

Et le procédé s'étend à toute la série des alcools normaux homologues de l'alcool ordinaire. Un alcool étant donné, comme l'alcool méthylique, on le change en éther cyanhydrique ou plutôt en nitrile, qui donne l'acide acétique, lequel fournira l'alcool éthylique, et ainsi de suite.

Comme conclusion éminemment pratique de ce qui précède, nous dirons que quand un aldéhyde, obtenu par distillation sèche d'un mélange de formiate et de sel cal-

caire correspondant, donne par hydrogénation un alcool susceptible de fournir, par oxydation, un acide dans lequel on retrouve tout le carbone de l'alcool, on est en droit de regarder cet alcool comme un alcool primaire.

Mais ce n'est pas tout encore à ce propos.

*Distinction entre les alcools normaux et les alcools simplement primaires.* — En effet, la notion alcool primaire, définie expérimentalement et théoriquement ainsi qu'on vient de le voir, ne suffit pas pour rendre compte de la totalité des faits observés.

Il s'agit ici de l'isomérie dans les alcools primaires, que l'on doit distinguer entre eux, à peu près comme on a été conduit à le faire entre les alcools primaires, secondaires ou tertiaires.

Prenons le groupe butylique. Nous y trouverons deux alcools, répondant à la définition de l'alcool primaire.

Tous deux dérivent par hydrogénation de deux aldéhydes isomères qu'ils peuvent à leur tour engendrer, de même que les deux acides butyriques correspondants.

L'ensemble des autres dérivés est également parallèle terme pour terme.

L'un de ces alcools est l'*alcool butylique de fermentation* de M. Wurtz, l'autre est l'*alcool butylique normal* de MM. Lieben et Rossi. Et c'est à l'occasion de la découverte du second de ces alcools que la notion nouvelle s'est introduite dans la science (1863).

A partir de ce moment en effet on a établi une différence entre

*alcool primaire*, provenant simplement de l'hydrogénation d'un aldéhyde primaire quel qu'il soit,

et *alcool normal*, résultant de l'hydrogénation d'un aldéhyde, normal lui-même, c'est-à-dire provenant d'un carbure résultant d'une chaîne régulière de substitutions forméniques.

Les alcools normaux représentent le type le plus accentué comme le plus régulier des alcools.

L'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques paraît correspondre à une stabilité plus grande, traduite en particulier par des points d'ébullition plus élevés soit pour eux-mêmes, soit dans la série de leurs dérivés, quand on les compare à ceux des alcools simplement primaires, et, à plus forte raison, secondaires ou tertiaires.

MM. Lieben et Rossi ayant réussi à préparer de la sorte les divers alcools de la série normale, jusques et y compris l'alcool amylique normal, de cette formation remarquable découle avec évidence la notion d'alcool normal, dont voici maintenant la définition. Sont dits *alcools normaux* « ceux qui se forment à partir de l'alcool méthylique par une chaîne de substitutions forméniques effectuées chacune dans la molécule forménique précédemment combinée. » (M. Berthelot et Jungfleisch.)

En développant les formules, nous aurons pour les premiers termes de la série :

$$1^o. — C^2H^2(H^2O^2)$$

Alcool méthylique ou carbinol ;

$$2^o. — C^2H^2(C^2H^2[H^2O^2])$$

Alcool ordinaire ou méthylcarbinol ;

$$3^o. — H^2 \left(C^2H^2\left[C^2H^2\left\{H^2O^2\right\}\right]\right)$$

Alcool propylique, normal, ou éthylcarbinol.

Et ainsi des autres.

Dans cette nomenclature, un alcool normal est celui qui dérive d'un carbure d'hydrogène, normal lui-même, $(C^2H^2)^n$, c'est-à-dire qui n'est autre qu'un polyméthylène, tandis que les autres alcools primaires dérivent de carbures formés par la combinaison de molécules méthyliques également, mais préalablement réunies entre elles de manière à former des groupes éthylique, propylique, butylique, etc., ultérieurement soudés les uns aux autres.

C'est ainsi que, parmi les alcools amyliques primaires, dont trois au moins sont connus à l'heure actuelle, un seul est normal et provient de l'aldéhyde obtenu par distillation du butyrate normal avec le formiate de calcium (MM. Lieben et Rossi).

Les deux autres, tirés des produits de fermentation, seraient l'*alcool inactif* dérivé de l'isopropyléthylène, et l'autre, l'*alcool actif* de fermentation, dérivé du méthyl-éthyl-éthylène (M. Le Bel).

**Propriétés physiques.** — Disons maintenant un mot des propriétés physiques des alcools primaires, en nous bornant à comparer la densité, le point d'ébullition et l'état solide ou liquide des principaux termes.

| | Densités. | Points d'ébullition. | État. |
|---|---|---|---|
| Alcool méthylique | 0,798 | + 66° | Liquide soluble. |
| — éthylique | 0,80625 | + 78° | Liquide soluble. |
| — propylique | 0,8066 | + 97°,4 | Liquide non miscible à une solution saturée de chlorure de calcium. |
| — butylique | 0,824 | + 117° | Liquide soluble dans douze parties d'eau. |
| — amylique | 0,8296 | + 137° | Liquide insoluble dans l'eau |

Avec moins de certitude pour les constantes physiques, on peut citer encore :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alcool hexylique | 0,820 | + 158° | Liquide insoluble. |
| — heptylique | | + 176° | Liquide insoluble. |
| — octylique | 0,830 | + 192° | Liquide insoluble. |

Avec plus d'inexactitude encore on arrive aux :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alcool nonylique | — | + 200° | |
| — décylique | — | + 214° | |
| — duodécylique | — | + 230° | |
| — octodécylique | — | + 210° | environ (sous la pression de 15 millim.). |

Etc.

Là encore l'on voit qu'une place à part est réservée à l'alcool méthylique, ce qui était vraisemblable *à priori.*

A partir de l'alcool éthylique, la série devient à peu près régulière.

Les densités s'élèvent graduellement; et, pour les points d'ébullition, l'augmentation d'un terme au suivant est, en moyenne, de 19°,5.

En même temps, la solubilité dans l'eau diminue progressivement jusqu'à l'alcool amylique, dont l'insolubilité est déjà presque complète.

**Réactions.** — Nous ne donnerons pas, quant à présent tout le développement qu'elles comportent aux réactions générales des alcools primaires, attendu qu'il nous paraît préférable de décrire comparativement l'ÉTHÉRIFICATION des alcools en général, afin de procéder aux rapprochements et de faire ressortir les différences, principalement en ce qui touche aux isoméries.

Il y a, en outre, avantage à présenter un aperçu d'ensemble pour l'éthérification qui offre, comme on sait, au point de vue de la fonction alcool, un intérêt de premier ordre.

Il en est de même des phénomènes d'oxydation et de déshydratation, qui acquièrent toute leur signification quand on les place en regard les uns des autres.

Quant aux caractères distinctifs de chaque variété, on ne saurait non plus se dispenser de les réunir, comme nous le ferons, en un chapitre spécial intitulé : de la DIAGNOSE DES ALCOOLS.

Reste donc à dire, en quelques mots, l'action des bases ou des métaux sur les alcools, celle des acides en tant que fournissant des produits ne rentrant pas dans les catégorie des éthers, celle de l'eau et enfin celle des agents réducteurs.

On trouvera d'ailleurs, dans la description de l'alcool ordinaire, type fondamental à la série, une étude assez circonstanciée, et des exemples nombreux de ces formations diverses, que nous ne ferons que résumer dans ces généralités.

*Action des métaux et des bases sur les alcools.* — Le potassium ou le sodium déplacent l'hydrogène pour donner naissance à des *alcoolates alcalins*, qui sont, pour la plupart, susceptibles de cristalliser. Exemple :

$$C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H.$$

D'ordinaire, la combinaison cristallisée entraîne une ou plusieurs molécules d'alcool. Aussi peut-on, dans bien des cas, séparer par distillation l'alcool à l'état pur.

Les alcoolates de baryte (M. Berthelot), de chaux (M. Destrem), etc., se préparent aux moyen des bases anhydres, et jouissent de propriétés analogues à celles des alcoolates alcalins.

Tous ces composés sont facilement décomposés par l'eau, qui s'empare de la base et met l'alcool en liberté. Et, puisque la plus petite quantité d'eau suffit pour détruire l'alcoolate de baryte, c'est une réaction dont on peut tirer parti pour caractériser l'alcool absolu.

L'eau décompose également les alcoolates alcalins de potassium et de sodium, mais la décomposition, au lieu d'être intégrale et complète comme pour l'alcoolate

de baryte, s'effectue progressivement sous l'influence de proportions d'eau successivement croissantes.

Cette décomposition instantanée des alcoolates alcalins est même devenue l'un des caractères spécifiques de la fonction alcool, surtout si l'on y joint la mesure du dégagement thermique qui l'accompagne. Cette valeur permet en effet de séparer nettement un alcool d'un phénol, par exemple.

Il résulte des expériences de M. Berthelot que l'alcool ordinaire s'unit aux bases alcalines pour donner des alcoolates dont les caractères thermiques peuvent servir de type pour les alcools monoatomiques.

Les mêmes mesures thermiques conduisent à admettre que la présence de 160 molécules d'eau environ contre une d'alcool, rend complètement impossible ou détruit entièrement la combinaison de l'alcool avec la potasse.

*Alcoolates d'acides.* — D'autre part les alcools peuvent se combiner aux hydracides en formant certains alcoolates définis, les uns stables, tels que

$$3(C^4H^6O^2) + HCl,$$

les autres, dissociables en hydracide et alcoolate stable, ou encore en alcool et alcoolate stable.

Ces formations sont analogues à celles des divers hydrates d'hydracides.

Voici quelques chiffres tirés des observations de M. Berthelot :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $HCl + C^4H^6O^2$, | à basse température | dégage | $10^{Cal},6$ |
| $HCl + 3(C^4H^6O^2)$ | — | — | 13 ,8 |
| $HCl + 300(C^4H^6O^2)$ | — | — | 17 ,35. |

*Hydrates d'alcools.* — Enfin les alcools peuvent se combiner à l'eau elle-même. La chose est admissible *à priori*, mais on peut la démontrer par des observations thermochimiques.

La formation d'hydrates d'alcools est constatée, dans ces cas, par la chaleur que dégage la dissolution, par exemple de l'alcool ordinaire, dans une grande quantité d'eau

$$(+\ 2^{Cal},6 \text{ à la température } + 12^{o}).$$

Ce phénomène présente une certaine importance au point de vue de l'éthérification.

En effet, des corps semblables, peu stables par eux-mêmes et faciles à dissocier au moins partiellement, peuvent fournir l'énergie nécessaire à la formation des éthers composés, laquelle est d'ordinaire endothermique (— $2^{cal},0$ pour l'éther acétique), comme l'a fait voir M. Berthelot.

*Action des agents réducteurs.* — On entend principalement par là l'action de l'acide iodhydrique, le seul agent qui ait été appliqué d'une manière générale à la réduction des alcools.

En ce qui concerne les alcools monoatomiques primaires, son action se ramène en premier lieu à la formation des éthers iodhydriques et, finalement, des carbures saturés.

On en a surtout tiré parti pour les alcools polyatomiques, et ce que l'on sait de plus positif sur leur constitution a été obtenu par cette voie. Nous renvoyons à cet égard à l'étude des divers groupes d'alcools.

*Dérivés.* — Les dérivés des alcools primaires servent de types pour les formations analogues des autres alcools.

Nous avons eu occasion de dire déjà que les alcools primaires, ou alcools proprement dits, fournissent régulièrement :

1° Avec les acides, principalement des *éthers* dont la formation est tout à fait caractéristique;

2° Avec l'ammoniaque, des *alcalis* ou ammoniaques composées ;

3° Par déshydratation, des *carbures d'hydrogène;*

4° Par perte d'hydrogène, des *aldéhydes;*

5° Par substitution de l'oxygène aux éléments de l'eau, des *acides;*

6° Sous l'influence du chlore, des aldéhydes d'abord, et ultérieurement les produits de la substitution chlorée dans ces aldéhydes ;

Etc.

**Classification.** — Nous aurions, en terminant, à donner ici la classification et la liste des alcools primaires. Nous avons indiqué plus haut (voy. p. XXI), les bases sur lesquelles elle repose, et nous avons esquissé à ce propos la classification théorique des alcools.

Elle s'appliquerait aux alcools primaires aussi bien et même mieux qu'à toute autre catégorie d'alcools. Il suffirait pour cela de subdiviser chaque famille en alcools mono ou polyatomiques, si d'autre part nous n'avions eu soin de faire observer que, dans la pratique, on ne saurait y avoir recours, et qu'il vaut mieux, dans l'état de nos connaissances, se contenter de la classification par groupes subdivisés d'abord par ordre de saturation relative, puis par ordre d'atomicité.

Nous donnerons donc plus loin, à propos du groupe des alcools monoatomiques, la classification adoptée pour la description, ainsi que la liste des alcools.

## Alcools secondaires.

Les alcools secondaires ont porté originairement le nom d'*alcools d'hydratation*, d'*isoalcools* ou encore de *nouveaux alcools*. Aujourd'hui le terme d'alcools secondaires a prévalu. Il est beaucoup plus précis que les autres, qui embrassent tout au moins une partie des alcools tertiaires, en même temps que les secondaires.

Quant à la formation par hydratation, d'où provient l'appellation première, elle ne s'effectue qu'exceptionnellement par la voie directe.

On ne connaît guère que le térébenthène et ses isomères qui puissent fixer directement les éléments de l'eau, et c'est, comme on sait, un groupe à part.

Dans les autres cas, l'hydratation a lieu par voie détournée, ainsi qu'on le verra plus loin à propos de la synthèse de ces alcools au moyen des hydracides ou des acides sulfoconjugués.

Pour caractériser les alcools secondaires, au point de vue expérimental, on s'appuie principalement sur leur mode de formation à partir des acétones (M. Friedel).

Nous avons vu que les alcools primaires sont le résultat de l'hydrogénation des aldéhydes proprement dits :

$$\underbrace{C^4H^4O^2(-)}_{\text{Aldéhyde primaire.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^4(H^2O^2}_{\text{Alcool.}}$$

Remplace-t-on l'aldéhyde primaire par un acétone, on obtient un alcool secondaire et non plus un alcool primaire.

L'acétone, en effet, est lui-même un corps secondaire dans lequel on peut envisager la dernière substitution forménique comme conservant une individualité spéciale.

Nous avons eu occasion de dire antérieurement qu'une chaîne de substitutions forméniques, opérées d'une manière identique et en quelque sorte à fond (ce qui se reconnaît surtout par le dégagement thermique), donne naissance à un corps normal (carbure, aldéhyde ou alcool) ; tandis que, si la dernière molécule forménique est engagée dans la combinaison dans des conditions différentes, elle conservera des allures individuelles et spéciales, et, notamment sous l'influence des agents oxydants, elle se séparera de l'autre groupe hydrocarboné pour subir isolément les réactions consécutives.

C'est de là que provient le caractère distinctif des corps secondaires, à l'inverse des composés primaires dont tout le carbone traverse, sans se séparer, une série de réactions et de transformations.

L'acétone $C^6H^6O^2$ présente, par rapport à l'aldéhyde, des relations de cet ordre, que l'on peut représenter par les formules suivantes :

| | |
|---|---|
| $C^4H^4O^2(-)$ | Aldéhyde |
| $C^4H^2(C^2H^4)O^2(-)$ | Acétone. |

On y voit, bien distincts, les deux groupes hydrocarbonés, mais la fonction aldéhydique persiste dans l'ensemble, et l'hydrogénation de l'acétone fournit un alcool, l'alcool propylique secondaire (ou isopropylique) :

$$\underbrace{C^4H^2(C^2H^4)O^2(-)}_{\text{Acétone.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^2(C^2H^4)(H^2O^2)}_{\text{Alcool propylique secondaire.}}$$

La constitution de l'acétone se transporte donc dans l'alcool qui en dérive, et le caractérise, lui aussi, comme secondaire.

Le point de départ, à savoir la formation de l'acétone par substitution méthylique dans l'aldéhyde primaire, a été vérifié expérimentalement par MM. Pebal et Freund,

qui ont obtenu l'acétone en faisant réagir l'aldéhyde monochloré sur le zinc méthyle

$$C^4H^3ClO^2 + C^2H^3Zn = ZnCl + C^4H^2(C^2H^4)O^2.$$

Telle est la définition expérimentale des alcools secondaires et, de tous les aspects de la question, c'est bien entendu, le plus indiscutablement acquis.

Mais il n'est pas inutile de montrer, en outre, que ce point de vue fondamental est en accord parfait, et se confond pour ainsi dire, avec la théorie de M. Kolbe dont on a exposé le principe.

L'alcool méthylique, ou carbinol, en effet, conserve la structure générale de la molécule forménique initiale, sur laquelle viennent s'effectuer successivement les substitutions.

Une première substitution forménique dans le carbinol donne comme on sait un corps unitaire, le méthylcarbinol ou alcool éthylique.

Mais la seconde substitution forménique peut s'opérer de plusieurs manières.

Si cette seconde substitution porte sur la molécule forménique qui vient de constituer l'alcool éthylique, dans ce cas c'est l'homologue normal de l'alcool ordinaire (alcool propylique normal) qui prend naissance.

Et par rapport au carbinol initial, la substitution *reste unique :* l'alcool est *primaire.*

Au lieu de procéder ainsi, supposons que la seconde molécule forménique se substitue à l'hydrogène du carbinol lui-même. Ce carbinol aura donc subi deux substitutions distinctes en deux endroits différents. Les deux groupes hydrocarbonés conservent isolément leur individualité en se reliant au carbone du carbinol.

Dès lors, le composé qui en résulte ne saurait être que *secondaire* dans sa constitution, comme dans ses réactions.

Et, d'autre part, sa formation par substitution double et distincte satisfait à la notion théorique.

L'accord étant ainsi établi, il est permis d'interpréter le terme secondaire de l'une ou de l'autre manière selon que les circonstances l'exigent.

**Synthèse des alcools secondaires.** — Deux méthodes principales servent à la synthèse des alcools secondaires.

1° La première consiste à combiner les carbures éthyléniques aux hydracides minéraux.

Avec les homologues de l'éthylène, elle donne naissance aux alcools secondaires et même, quoique plus rarement, aux alcools tertiaires.

2° Une autre méthode, celle de M. Friedel, consiste à traiter par l'amalgame de sodium les acétones, ou aldéhydes secondaires. Elle engendre régulièrement les alcools secondaires. Pourtant, il se produit en même temps des alcools d'une structure plus compliquée, comme les pinacones par exemple.

Cette réaction secondaire s'effectue par un mécanisme semblable à celui dont il a été plus haut question à propos de l'hydrogénation de l'essence d'amandes amères et de l'aldéhyde ordinaire.

3° On a pu faire, en outre, la synthèse de certains alcools secondaires en chauffant

sur du zinc, dans un appareil à reflux, de l'éther éthylformique avec quatre molécules d'un éther iodhydrique, ou bien deux molécules d'éther iodhydrique d'un alcool (MM. Wagner et A. Saytzeff).

On amorce la réaction avec un peu de zinc-sodium.

Quand la masse devient cristalline, on la projette par petites portions dans de l'eau glacée, on acidule ensuite avec l'acide chlorhydrique et l'on distille pour séparer l'alcool.

Il est probable qu'il se produit des combinaisons organo-zinciques et de l'iodure de zinc. L'alcool secondaire prend naissance au moment où l'on traite par l'eau à zéro.

En même temps il se dégage, à l'état de carbures forméniques, environ la moitié des résidus alcooliques combinés avec le zinc.

Mettons en présence d'un excès de zinc une molécule d'éther éthylformique, deux molécules d'éther méthyliodhydrique et deux molécules d'éther éthyliodhydrique.

On aura en premier lieu

$$\underbrace{2(C^4H^5I)}_{\text{Éther éthyliodhydrique.}} + 2(Zn^2) = 2(ZnI) + \underbrace{Zn^2(C^4H^5)^2}_{\text{Zinc-éthyle.}}$$

et

$$\underbrace{2(C^2H^3I)}_{\text{Éther méthyliodhydrique.}} + 2(Zn^2) = 2(ZnI) + \underbrace{Zn^2(C^2H^3)^2}_{\text{Zinc-méthyle.}}$$

Bien qu'on n'ait pas élucidé dans tous les détails ce qui se passe dans cette opération, il est vraisemblable que la combinaison de zinc-méthyle, de zinc-éthyle et d'éther éthylformique étant soumise à l'action de l'eau, il en résulte :

$$\underbrace{4(ZnHO^2)}_{\text{Hydrate d'oxyde de zinc.}} + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool ordinaire.}} + \underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Alcool butylique secondaire.}}$$

qui sont les produits de la réaction (MM. Kanonnikoff et A. Saytzeff).

Si, au lieu de prendre deux éthers iodhydriques distincts, on emploie quatre molécules du même, on obtient, avec l'éther éthyliodhydrique, au lieu d'alcool butylique secondaire, l'alcool amylique secondaire symétrique de MM. Wagner et Saytzeff.

Diverses modifications de cette même méthode ont permis à MM. Saytzeff et à leurs collaborateurs d'obtenir également des alcools secondaires incomplets, et aussi des alcools tertiaires nombreux, au moyen de l'iodure d'allyle mis en présence soit de l'éther acétique, soit de l'anhydride acétique, soit de l'acétone, etc.

Le procédé employé récemment par M. E. Wagner pour la préparation des alcools secondaires au moyen des aldéhydes et des composés zinco-métalliques, se rattache à cette même méthode qu'il ne faut pas, d'ailleurs, séparer complètement de celle de M. Friedel. Au lieu d'avoir, en effet, un dégagement d'hydrogène aux dépens de l'amalgame de sodium, on a, avec les composés organo-métalliques, un dégagement de carbure, capable de se fixer sur l'autre molécule aldéhydique.

En tout cas, il est facile de suivre dans ces circonstances la formation de composés

alcooliques secondaires, provenant d'accumulation de molécules diverses et non complètement confondues encore les unes avec les autres.

**Propriétés physiques.** — Comme pour les alcools primaires, nous rassemblons sous forme de tableau synoptique les principales constantes physiques relatives à la densité et au point d'ébullition des alcools secondaires.

| | Densité. | Point d'ébullition. |
|---|---|---|
| Alcool propylique secondaire (ou isopropylique) | 0,787 | + 82°,8 |
| Alcool butylique | 0,85 | + 96° à + 98° |
| Alcool amylique (deux isomères) | 0,83 environ | + 116° à + 119° |
| Alcool hexylique (deux isomères) | 0,832 environ | + 134° à + 137° |
| Alcool heptylique | 0,815 | + 149° |
| Alcool octylique | | + 179°,5 |

On voit que les deux alcools amyliques secondaires ont des points d'ébullition très voisins, de même que les alcools hexyliques.

On remarquera, en outre, que le point d'ébullition d'un alcool secondaire s'écarte peu de celui de son homologue inférieur, pris dans la série des alcools primaires.

Exemple : l'alcool ordinaire bouillant à + 78°, et l'alcool isopropylique dont le point d'ébullition est à 82°,8.

Les alcools secondaires sont des liquides dont la solubilité dans l'eau se présente à peu près dans les mêmes conditions que celle des alcools primaires.

**Réactions.** — Les alcools secondaires possèdent la majeure partie des caractères présentés par les alcools primaires. Les principales différences à noter sont relatives à l'oxydation.

*Oxydation.* — Tandis que nous avons vu les alcools primaires fournir par oxydation un aldéhyde, puis un acide contenant le même nombre d'équivalents de carbone, les alcools secondaires nous donneront dans les mêmes conditions :

1° Un acétone qui conserve la totalité du carbone ;

2° De l'acide carbonique et des acides organiques, inférieurs, comme quantité de carbone, à l'alcool et à l'acétone dont ils représentent la désagrégation par fixation d'oxygène.

*Dérivés.* — Les alcools secondaires forment régulièrement des dérivés dont la série est comparable à celle des dérivés des alcools primaires. On y rencontre en effet des

*Éthers*,

*Alcalis*,

*Carbures*,

*Acétones* (qui remplacent les aldéhydes), etc.,

mais pas d'*acides* contenant le même nombre d'équivalents de carbone et jouant à

l'égard de l'alcool le rôle que remplit l'acide acétique à l'égard de l'alcool ordinaire.

**Classification.** — En théorie, les alcools secondaires doivent constituer une série parallèle aux alcools primaires et se subdiviser comme eux en

Alcools monoatomiques,
Alcools diatomiques,
Alcools triatomiques, etc.,

selon le nombre des molécules ($H^2O^2$) substituées dans le carbure avec le caractère secondaire.

De même alcools saturés ou non saturés, etc.

Il est superflu d'insister davantage sur ce parallélisme qui se maintient jusqu'au bout.

## Alcools tertiaires.

La notion des alcools tertiaires est une sorte de corollaire de ce qui a été dit plus haut pour les alcools primaires et pour les alcools secondaires.

Leurs relations générales, en ce qu'elles ont d'essentiel, peuvent s'énoncer de la manière suivante :

Les acétones sont d'abord des corps secondaires, mais, en outre, incomplets en vertu de leur fonction aldéhydique.

Ils peuvent donc fixer soit $H^2$, et fournir les alcools secondaires ; soit les carbures d'hydrogène, et alors ce sont les alcools tertiaires qui prennent naissance.

Ainsi l'acétone ordinaire donnera, suivant les cas :

1° $$\underbrace{C^4H^2(C^2H^4)O^2(-)}_{\text{Acétone.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^2(C^2H^4)(H^2O^2)}_{\text{Alcool propylique secondaire.}}$$

2° $$\underbrace{C^4H^2(C^2H^4)O^2(-)}_{\text{Acétone.}} + C^2H^4 = \underbrace{C^4H^2(C^2H^4O^2)(C^2H^4)}_{\text{Alcool butylique tertiaire.}}$$

Cette classe d'alcools a été découverte par M. Boutlerow, ainsi qu'il a été dit au commencement.

Ils s'obtiennent par voie de synthèse.

A partir du carbinol, dans la nomenclature de M. Kolbe, les alcools tertiaires résultent d'une triple substitution de carbures d'hydrogène.

Ces énoncés vont être immédiatement confirmés et expliqués par l'étude de la synthèse des alcools tertiaires.

**Synthèse des alcools tertiaires..** — En principe il s'agit de grouper, autour d'un même noyau forménique, trois autres molécules hydro-carbonées, l'assemblage conservant la fonction alcoolique du carbinol initial.

La méthode classique de M. Boutlerow consiste à faire réagir une molécule d'un

chlorure acide sur deux molécules de zinc-méthyle ou de zinc-éthyle. Tout se prend en une masse cristalline, que l'eau décompose en oxyde de zinc, chlorure de zinc, formène et alcool tertiaire.

La première phase de l'opération peut se représenter par

$$C^4H^3ClO^2 + 2(C^2H^5Zn) = C^4H^2(C^2H^4)(C^2H^5ZnO^2)ZnCl\,;$$

Et la seconde, la décomposition au moyen de l'eau, par

$$C^4H^2(C^2H^4)(C^2H^5ZnO^2)ZnCl + H^2O^2 = C^4H^2(C^2H^4)(C^2H^6O^2) + ZnOHO + ZnCl.$$

Il est difficile de méconnaître les relations qui existent entre ce procédé général de synthèse des alcools tertiaires et celui qui a été indiqué en dernier lieu pour les alcools secondaires. La seule différence réelle consiste en ce que deux molécules organo-métalliques, au lieu d'une seule, agissent sur l'aldéhyde.

D'une manière moins générale, les alcools tertiaires peuvent encore prendre naissance à partir de certains dérivés chlorés des carbures forméniques, ou des dérivés chlorhydriques de carbures éthyléniques (tels que l'amylène de l'alcool amylique).

Ces formations sont exceptionnelles, et coïncident avec une structure spéciale des carbures d'hydrogène dont il s'agit.

**Propriétés physiques.** — Les alcools tertiaires sont remarquables par leur tendance à prendre la forme cristalline.

Les points d'ébullition n'offrent pas l'augmentation régulière constatée, d'un terme au suivant, dans la série des alcools primaires ou des alcools secondaires. C'est pourquoi nous ne réunirons point en tableau les constantes physiques dont on ne saurait, par comparaison, tirer des déductions offrant quelque utilité.

**Réactions.** — Elles sont, dans la plupart des cas, comparables à celles des autres alcools. Mais ce que nous devons chercher à marquer de préférence, ce sont les dissemblances résultant des phénomènes de l'oxydation.

*Oxydation.* — L'oxydation des alcools tertiaires présente un intérêt particulier, surtout en ce qui concerne leur diagnose avec les alcools primaires ou secondaires. Il ne se forme en effet aucun composé qui retienne la totalité du carbone de l'alcool.

La molécule est donc profondément disloquée. Quant aux produits qui en résultent, nous aurons surtout en vue les alcools tertiaires saturés, pour lesquels M. Boutlerow a accumulé un grand nombre d'observations, tandis que, d'autre part, M. Saytzeff a fait remarquer que l'oxydation des alcools tertiaires non saturés est, en quelque sorte, irrégulière et fournit des produits de nature variable.

Dans l'oxydation des alcools tertiaires saturés, la molécule se fractionne et chaque groupe hydrocarboné s'oxyde pour son propre compte.

Ordinairement il se forme des acides contenant peu de carbone, comme les acides carbonique, formique, acétique et même propionique.

Les premiers termes sont les plus fréquents.

Une sorte d'exception est à noter pour le triméthylcarbinol, qui donne de l'acétone, de l'acide acétique et de l'*acide isobutyrique*, circonstance à rapprocher des réactions de passage entre les alcools tertiaires et les alcools primaires (voy. p. LIII).

Et aussi pour le diméthylisopropylcarbinol qui fournit exclusivement de l'acétone (M. Boutlerow).

*Dérivés.* — Les alcools tertiaires forment régulièrement :

Des éthers,

Des alcalis,

Des carbures d'hydrogène.

Ces derniers dérivés se forment aux dépens des alcools tertiaires, ou de leurs éthers, avec une remarquable facilité.

**Classification.** — Pour les alcools tertiaires, la classification repose sur les mêmes principes que pour leurs isomères. Les subdivisions sont toujours basées sur l'atomicité et sur le degré de saturation de chaque alcool appartenant à cette catégorie.

## Isomérie dans les alcools aromatiques.

Quelques particularités sont à noter en ce qui concerne les carbinols $C^{2n}H^{2n-6}O^2$, à cause précisément du rôle de la benzine dans ces alcools dits *aromatiques*.

Nous mettons de côté tout d'abord un genre d'isomérie des alcools aromatiques dont nous ne parlerons pas avec développements, attendu que l'énoncé suffit, la chose étant évidente par elle-même.

C'est le cas de l'isomérie qui se présente entre les alcools aromatiques

$$C^{2n}H^{2n-6}O^2,$$

dont l'alcool benzylique, découvert en 1853 par M. Cannizzaro, est le premier terme, et les phénols dont la formule est la même.

Les alcools aromatiques sont des carbinols dans lesquels la benzine, fonctionnant comme carbure saturé, tient la place d'un autre carbure saturé (forménique par exemple); aussi la constitution du produit, de même que ses propriétés et ses réactions se rapprochent de très près de celles des alcools forméniques saturés.

Les phénols de même formule, au contraire, présentent des propriétés et une constitution qui ne permettent pas de les confondre. On trouve donc, à cet endroit, une double série de corps que l'on pourrait, à la rigueur, qualifier d'isomères par composition équivalente, et dont la distinction n'offre aucune difficulté.

Autre chose est la distinction à établir entre isomères appartenant tous au groupe des alcools aromatiques.

Ici nous aurons besoin de quelques détails.

L'exemple des alcools tolyliques nous servira à montrer comment il est possible, même à travers des complications de plusieurs natures, de suivre la filiation et le véritable caractère de chaque alcool.

Les alcools tolyliques répondent à la formule brute

$$C^{16}H^{10}O^2.$$

Ils sont donc isomères, en premier lieu, avec les différents xylénols qui ont même composition centésimale.

Nous laissons de côté cette première catégorie d'isomères, pour restreindre la question à l'étude des alcools tolyliques eux-mêmes, qui sont, bien entendu, des carbinols et non des phénols.

Trois sont connus à l'heure actuelle, et, théoriquement, il y en a d'autres encore qui sont possibles.

Des trois que nous connaissons, deux ont été obtenus par hydrogénation de deux aldéhydes distincts. Ils sont donc tous les deux alcools primaires.

Si maintenant nous cherchons à préciser leurs relations d'isomérie, et notamment à déterminer celui des deux qu'il convient de regarder comme l'homologue direct de l'alcool benzylique, nous devrons faire appel à plusieurs ordres de considérations.

L'isomérie entre carbinols, ou alcools de la série grasse, dont il a été question jusqu'ici, se complique, dans le cas qui nous occupe, de l'isomérie spéciale à la série aromatique.

Reprenons l'exposé des faits.

M. Cannizzaro continuant la série des découvertes qui, déjà, lui avait fourni l'alcool benzylique, a traité l'aldéhyde paratoluique comme il avait fait de l'essence d'amandes amères, et, de la sorte, il a obtenu le premier en date des alcools tolyliques; ce premier alcool connu est aussi l'homologue direct de l'alcool benzylique.

En effet, ce qu'il importe de suivre de près, c'est la manière dont la molécule méthylique s'ajoute au carbinol pour fournir un alcool tolylique.

Ici, point d'hésitation ; ce n'est pas de la benzine, mais bien de la méthylbenzine qui s'engage dans la molécule du carbinol, c'est-à-dire que le formène est fixé préalablement sur le noyau benzine, et, par suite, la constitution de l'alcool tolylique est ici voisine autant qu'il se peut de celle de l'alcool benzylique lui-même.

Nous devons ajouter toutefois que, l'aldéhyde appartenant à la série para, l'alcool doit être envisagé comme alcool paratolylique, ce qui laisse encore la place pour deux isomères inconnus à l'heure actuelle : les alcools tolyliques *ortho* et *méta*, pour compléter les toluylcarbinols primaires, d'après la place occupée dans le noyau benzine par la molécule forménique de la méthylbenzine par rapport à l'oxhydryle [1]. (Voir plus loin Isomérie dans les phénols.)

Nous regardons la structure de ces corps comme la plus voisine qu'il soit possible de considérer à l'égard de l'alcool benzylique, lequel n'a pas d'isomères dans les carbinols. Et de là part, théoriquement, une série d'homologues nombreux.

Pourtant on pourrait se placer à un point de vue différent, et regarder comme homologue direct de l'alcool benzylique celui dans lequel la molécule forménique se fixe non sur la benzine mais sur le carbinol lui-même, qui, dans ce cas (pour une première substitution), passe à l'état d'alcool éthylique dans lequel la benzine vient à son tour se placer comme dans l'alcool méthylique lui-même.

C'est ce qu'on trouve réalisé dans l'alcool phényléthylique primaire, qui est un

1. Depuis que ces lignes sont écrites, la lacune dont nous parlons a été comblée par M. Colson, qui vient de faire connaître les alcools orthotolylique et métatolylique (voy. *Thèses de la Faculté des Sciences*, avril 1885).

alcool tolylique obtenu à partir de l'aldéhyde alphatoluique, dérivé lui-même du nitrile préparé au moyen de l'alcool benzylique. Il doit avoir, lui aussi, des isomères comme l'alcool tolylique, provenant de la méthylbenzine.

Posée sur ce terrain, qui nous paraît le véritable, la question d'homologie directe est donc controversable comme point de départ. Mais selon l'ordre de considération auquel on accorde la préférence, les déductions ultérieures sont parfaitement nettes et faciles.

Autre chose est la constitution de l'alcool styrolylique de M. Berthelot.

Ce troisième alcool tolylique a été recemment caractérisé comme secondaire, attendu qu'il se forme par hydrogénation d'un acétone, l'acétophénone, d'après les expériences concordantes de plusieurs observateurs.

Son véritable nom est donc alcool tolylique secondaire, ou encore phényléthylique secondaire.

Ces considérations suffisent pour montrer le nombre et la délicatesse des isoméries possibles dans le groupe des monoalcools aromatiques.

Et nous passons maintenant à la diagnose des alcools.

## DIAGNOSE DES ALCOOLS.

La diagnose des alcools en général se réduit à la constatation de la fonction alcoolique elle-même; c'est-à-dire, en principe, à la préparation pour caractériser un corps comme alcool, d'un certain nombre d'éthers dérivés d'acides minéraux, et surtout d'acides organiques; l'étude de ces éthers étant poursuivie dans les dédoublements et les dérivés, de manière à ne laisser place à aucune incertitude.

Ces données classiques et générales s'accompagnent aujourd'hui de déterminations plus minutieuses, afin de préciser non seulement la fonction alcool, mais aussi la nature primaire, secondaire ou tertiaire de cet alcool.

Ces développements trouvent leur place toute naturelle à la suite de l'étude de l'isomérie.

### Diagnose des alcools, primaires, secondaires et tertiaires.

Un alcool monoatomique étant donné, comment reconnaître s'il est primaire, secondaire ou tertiaire?

On ne connaissait naguère, pour résoudre ce problème, que l'étude attentive des produits d'oxydation des alcools. Et cette méthode reste toujours fondamentale, en ce sens que les indications qui en résultent conservent toujours une importance prépondérante.

On sait que, dans ce cas, un alcool primaire donne naissance à un aldéhyde susceptible de se transformer en un acide contenant la même quantité de carbone:

Un alcool secondaire, dans les mêmes circonstances, fournit un acétone, c'est-à-dire un composé secondaire que l'oxydation plus profonde dédouble en deux molécules acides.

Les alcools tertiaires enfin ne produisent ni aldéhyde ni acétone sous l'influence de l'oxydation. Leur molécule est séparée, dès l'abord, en fragments contenant moins de carbone que l'alcool générateur, et dont la fonction est acide, acétone ou aldéhyde.

Cette méthode, toutefois, est difficilement applicable aux alcools dérivant de carbures non saturés, ainsi que l'a fait remarquer M. Saytzeff.

A côté de ce premier procédé de diagnose, des travaux récents sont venus apporter diverses réactions plus directes, ou plus commodes, que nous allons successivement énumérer.

Mais aucune d'elles n'offre la portée théorique présentée par la réaction fondamentale dont il vient d'être question, sauf peut-être l'étude de l'éthérification des différentes catégories des alcools, mais c'est là un ensemble de faits qui intéressent non seulement la diagnose, mais aussi la fonction alcool en elle-même. Aussi lui consacrons-nous plus loin un chapitre spécial.

Dans ce qui va suivre nous parlerons des alcools monoatomiques de préférence, la superposition des fonctions apportant à la diagnose entre alcools primaires, secondaires ou tertiaires des perturbations le plus souvent insurmontables.

## Procédé de M. V. Meyer.

M. V. Meyer, auquel on doit la découverte des dérivés mononitrés des carbures forméniques, a été amené par leur étude à distinguer entre eux les dérivés des carbures primaires, secondaires ou tertiaires; et, comme la préparation de ces dérivés revient à partir des alcools, la distinction des dérivés nitrés entraîne la diagnose des alcools eux-mêmes.

En résumé, le procédé consiste à préparer d'abord, au moyen d'un éther iodhydrique et du nitrate d'argent, le dérivé mononitré correspondant. On opère par simple distillation.

L'équation génératrice est la suivante :

$$\underbrace{C^{2n}H^{2n}(HI)}_{\text{Éther iodhydrique.}} + \underbrace{AzO^4Ag}_{\text{Nitrite d'argent.}} = AgI + \underbrace{C^{2n}H^{2n+1}(AzO^4)}_{\text{Dérivé nitré.}}$$

Ce dérivé nitré correspond par sa constitution à la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool qui a fourni l'éther.

Pour distinguer ces différents corps, M. V. Meyer traite le dérivé nitré, que l'on recueille à la distillation, par la potasse et l'acide nitreux, ou bien par la potasse, le nitrite de potasse et l'acide sulfurique dilué.

Si le dérivé est primaire, on obtient une *solution rouge*, et M.V. Meyer désigne dans ce cas le produit résultant de l'action de l'acide azoteux sous le nom d'*acide nitrolique*.

Prenons, dans le groupe propylique, le dérivé nitré de l'alcool normal, ou de l'hydrure de propylène, ce qui est la même chose.

On aura, d'après M. Meyer :

$$\underbrace{C^6H^7(AzO^4)}_{\text{Nitropropane.}} + AzO^4H = \underbrace{H^2O^2 + C^6H^6Az^2O^6}_{\text{Acide propylnitrolique.}}$$

Tandis que si l'éther provient de l'alcool propylique secondaire, la coloration sera *bleue* et non rouge, et le produit isomère de l'acide propylnitrolique a reçu le nom générique de *nitrol.* Dans le cas actuel ce sera le propylpseudonitrol.

Il est à remarquer que cette coloration bleue des nitrols ne se manifeste que quand le corps est en solution, ou bien fondu. A l'état solide il est blanc.

Un dérivé tertiaire, soumis au même traitement, ne fournit pas de coloration bleue ni rouge. Par conséquent il ne se forme ni acide nitrolique, ni nitrol bleu.

La diagnose est donc facile par ce procédé, qui n'exige d'ailleurs que quelques gouttes d'éther iodhydrique, que l'on distille sur une quantité double de nitrite d'argent.

Les quelques gouttes qui passent à la distillation, traitées par trois volumes d'une solution d'azotite dans la potasse, puis par l'acide sulfurique étendu, suffisent pour donner la coloration rouge ou bleue caractéristique.

Pour les nitrols secondaires, la coloration bleue provenant de traces de nitrol peut être rendue visible en agitant la liqueur avec du chloroforme qui dissout la matière bleue.

Ce procédé curieux de diagnose des alcools n'est pas applicable à toute la série des alcools. Il ne peut servir que pour les alcools dérivés des carbures forméniques ; et encore son emploi ne s'étend, pour les alcools primaires, que jusqu'à l'alcool nonylique (l'alcool octylique primaire donne encore la coloration rouge, d'après M. Guttknecht), et, pour les alcools secondaires, il s'arrête à l'éther hexyliodhydrique dérivé de la mannite, qui ne fournit pas de coloration bleue, ainsi que l'a constaté M. Meyer lui-même.

### Procédé de M. Menschutkin.

Il consiste à essayer l'action de la baryte sur l'alcool considéré.

M. Menschutkin a constaté que les alcools primaires ou les alcools secondaires réagissent sur la baryte, qui se dissout avec plus ou moins de facilité, tandis que les alcools tertiaires demeurent sans action appréciable.

Ce procédé permet donc de reconnaître les alcools tertiaires, mais il ne peut servir à distinguer entre eux les alcools primaires des alcools secondaires.

### Procédé de MM. Cahours et Demarçay.

Pour arriver, par cette voie, à la diagnose, il faut chauffer un excès de l'alcool ou du mélange d'alcools, avec de l'acide oxalique.

Un alcool primaire fournira, dans ces conditions, beaucoup d'éther oxalique et très peu d'éther formique.

Un alcool secondaire donnera beaucoup moins d'éther oxalique, avec un peu d'éther formique.

Et l'alcool tertiaire ne donnera ni éther oxalique, ni éther formique, mais bien le carbure générateur, qu'il est facile de recueillir en le combinant au brome.

Ce procédé, comme celui de M. Menschutkin, peut donc servir à caractériser nettement un alcool tertiaire. La distinction des alcools primaires et secondaires est beaucoup moins tranchée.

### Procédé de MM. C. Hell et F. Urech.

Un autre procédé de diagnose a été proposé par MM. Hell et Urech, qui conseillent de se servir, dans ce but, de l'action du brome sur les alcools anhydres, en présence du sulfure de carbone.

Avec les alcools primaires, il ne se forme pas d'acide sulfurique. L'alcool passe à l'état d'aldéhyde bromé.

Avec les alcools secondaires, l'aldéhyde bromé est remplacé par un acétone bromé, toujours sans formation d'acide sulfurique.

Quant aux alcools tertiaires, ils se transforment en éthers bromhydriques, en même temps que l'on constate la production d'une quantité notable d'acide sulfurique.

Ce procédé, comme on le voit, se prête tout particulièrement à la reconnaissance des alcools tertiaires.

Il est moins avantageux pour la diagnose des alcools secondaires ou primaires.

### Réaction de M. G. Chancel.

Il est enfin un dernier procédé, qu'a récemment fait connaître M. G. Chancel, dont l'application paraît plus étendue en ce qui a trait aux alcools secondaires.

Il repose sur les faits suivants :

Les alcools primaires, traités par l'acide nitrique, ne fournissent que des éthers nitreux ou nitriques, sans traces d'acide capable de donner avec la potasse alcoolique un sel cristallisé.

Il en est autrement des alcools secondaires qui donnent naissance à des acétones, lesquels, par l'action directe de l'acide nitrique, fournissent les acides alkylnitreux

correspondants (qui contiennent, en carbone, $C^4$ en moins que l'acétone qui sert de point de départ).

Ces acides alkylnitreux forment avec facilité des sels reconnaissables à leur cristallisation et à leur aspect.

Cette réaction est assez nette pour servir à reconnaître si un alcool donné est primaire ou secondaire. Voici comment M. G. Chancel conseille d'opérer :

« Il suffit d'attaquer $1^{cc}$ environ de l'alcool considéré par l'acide nitrique, dans un tube à essais, de verser de l'eau sur le produit, puis de l'éther, et d'agiter. La couche éthérée est décantée et recueillie dans un verre de montre. Après l'évaporation de l'éther, on dissout le résidu dans un peu d'alcool et l'on ajoute quelques gouttes de potasse alcoolique.

« Avec un alcool primaire, rien de particulier ne se produira ; mais si l'on a eu affaire à un alcool secondaire, on verra bientôt apparaître un alkylnitrite sous la forme de petits prismes jaunes. »

Cette réaction paraît caractéristique pour les alcools secondaires (sauf l'alcool isopropylique) et pour les termes élevés des alcools tertiaires.

Elle s'étend, en tout cas, à un plus grand nombre de termes que la réaction de M. V. Meyer.

## Transition entre les différents groupes d'alcools.

Après avoir distingué par leurs réactions générales les divers groupes d'alcools isomères, il convient de rappeler maintenant qu'il existe un grand nombre d'intermédiaires formant transition entre ces diverses catégories d'alcools.

C'est ainsi qu'au point de départ en quelque sorte, nous avons signalé des rapprochements à faire entre les alcools tertiaires et les phénols, ne fût-ce que par la structure du carbure fondamental.

Nous verrons dans un instant que l'on passe des alcools primaires aux secondaires ou aux tertiaires par une série de réactions régulières ; de même les alcools aromatiques se relient aux groupes voisins par des transitions ménagées d'un bout de l'échelle à l'autre.

En poursuivant cet ordre d'idées, on ne tarde pas à établir un parallèle entre les alcools normaux et les alcools primaires d'une part, et d'autre part, entre les alcools secondaires et les alcools tertiaires.

La différence qui sépare les alcools normaux des alcools primaires, c'est que le carbure unique substitué dans le carbinol est unitaire dans le premier cas, secondaire ou peut-être même tertiaire dans le second cas.

De même, pour les alcools secondaires, la substitution est double, les deux carbures étant unitaires, tandis que, dans les alcools tertiaires, si la substitution n'est pas triple, au moins l'un des deux carbures substitués dans le carbinol est lui-même secondaire, et facile à scinder en deux groupes distincts, en sorte que la décomposition de l'alcool, sous l'influence de l'oxydation par exemple, sépare le carbone non pas en deux, mais en trois noyaux déjà distincts dans la charpente de l'alcool tertiaire.

Enfin, entre alcools tertiaires et phénols, la différence n'est pas absolument infranchissable.

Elle existe, réelle, entre les phénols dérivés de la benzine seulement (et c'est ainsi, à l'origine, que la question a été posée). A cause précisément de la remarquable stabilité du noyau benzine, si différent, à ce point de vue, des carbures tertiaires de la série grasse. Mais dans les phénols polybenzéniques, et surtout si, avec presque tous les auteurs, on étend la classe des phénols aux alcools naphtaliques, anthracéniques, etc., dans lesquels le noyau benzine, unique ou multiple, coexiste avec les carbures de la série grasse, alors et bien plus manifestement que pour les phénols (moins évidemment que pour les carbinols aromatiques) nous voyons les alcools formés s'écarter un peu des phénols pour se rapprocher des composés de la série grasse. Dans ces conditions, le point de contact est fourni par les alcools tertiaires.

Quant aux alcools polyatomiques, il n'est point besoin de multiplier les rapprochements, la superposition des fonctions suffit amplement. D'autant plus qu'il existe une multitude d'intermédiaires à fonction mixte, alcools phénols, et dans les conditions les plus propres à ménager une transition insensible de l'un à l'autre.

Nous en dirons un mot à propos des principaux groupes.

## Transformation des alcools isomères et passage de l'un à l'autre.

Les faits connus ne se bornent pas à ces transitions ménagées, il y a parfois de véritables transformations, directes ou inverses, qui conduisent des alcools primaires aux alcools secondaires et même aux alcools tertiaires; ou, inversement, des métamorphoses qui ramènent, par des voies détournées il est vrai, les dérivés d'un alcool tertiaire à ceux d'un alcool primaire. Déjà nous avons noté un passage d'un alcool normal à un alcool primaire (Voy. p. XXXII).

Si l'on réfléchit aux données thermiques qui nous montrent les carbures primaires, et par suite les alcools qui en dérivent, formés avec un dégagement de chaleur relativement considérable, d'où paraît dépendre entre autres choses leur stabilité, tandis que pour les carbures tertiaires le dégagement est plus faible et la stabilité moindre, il ne sera pas surprenant que l'on passe par une série d'intermédiaires des alcools primaires aux alcools tertiaires, le phénomène fondamental étant une absorption de chaleur.

En effet, en ce qui touche la constitution des corps, il n'y a guère qu'un seul ordre de phénomènes expérimentalement acquis, la variation thermique, les différences de chaleur dégagées au moment de la formation des corps.

D'après cela, on serait donc porté à croire que les alcools normaux correspondent aux carbures dits *unitaires*, c'est-à-dire à molécule cimentée et suffisamment stable (par perte de chaleur initiale) pour résister, sans se démembrer, à la plupart des réactifs.

Les secondaires, moins solidement charpentés que les primaires, se scindent assez facilement en deux molécules hydrocarbonées.

Quant aux alcools tertiaires, ils semblent formés par simple juxtaposition de trois constituants réunis, mais non confondus ensemble par un dégagement énergique de chaleur.

Entre ces trois types, il est facile de placer des intermédiaires comme l'alcool butylique de fermentation.

Néanmoins il n'y a là, jusqu'à présent, que des présomptions plutôt que des démonstrations rigoureuses.

En somme les données thermochimiques paraissent donc être appelées, dans la plupart des cas, à résoudre les problèmes restés jusqu'à présent sans solution même approchées, ou tout au moins de mettre sur la voie; il ne s'ensuit pas nécessairement que cet ordre d'idée soit exclusivement en possession de dénouer toutes les difficultés.

Il est même vraisemblable, *a priori*, qu'il y a des cas dans lesquels il convient de s'adresser à des données d'un ordre différent et peut-être plus compliqué.

Sans aller bien loin chercher des exemples, il n'est pas difficile de voir que pour les alcools primaires, secondaires ou tertiaires, les chaleurs de combustion sont sensiblement les mêmes.

La distinction par cette voie n'est donc pas abordable, du moins quant à présent.

En tout cas la différence, s'il y en a une constante, est extrêmement faible.

Il faut donc chercher ailleurs : dans la disposition intérieure, la structure de la molécule comme on dit souvent, ou du moins l'ordre relatif dans lequel les divers éléments (identiques finalement en nature et en quantité) ont été successivement annexés au noyau primitif.

Les solutions définitives étant encore à trouver, on peut seulement indiquer dès à présent dans quelle direction on peut espérer aboutir.

C'est toujours la thermochimie qui se présente à l'esprit, c'est elle encore qui doit nous donner la clef de ces transformations isomériques, dites *transpositions moléculaires*, de ces changements de constitution qui font passer un corps d'un groupe dans un autre, un alcool primaire devenant secondaire, un alcool secondaire fournissant des dérivés tertiaires, etc.

Le plus ordinairement on se contente de qualifier d'anormales ces transformations singulières, ce qui évidemment ne saurait, même lointainement, tenir lieu d'explication.

Mais ce sujet demande quelques développements plus circonstanciés, et nous devons au moins exposer ce que l'expérience a fait connaître à cet égard.

Prenons comme premier exemple la réaction du zinc-éthyle sur l'éther monoiodhydrique du glycol,

$$C^4H^2(H^2O^2)(HI),$$

observée par MM. Boutlerow et Ossokine.

En opérant au sein de la benzine, on obtient d'abord un composé solide répondant à la formule

$$C^{12}H^{14}Zn^2O^2.$$

Par simple addition d'eau, ce corps se dédouble ensuite en hydrure d'éthylène et alcool butylique

$$C^8H^{10}O^2,$$

lequel n'est pas l'alcool butylique primaire, c'est l'alcool de M. de Luynes, l'alcool butylique secondaire, qui prend naissance aux dépens du glycol biprimaire servant de point de départ.

On sait, d'autre part, que ces transformations isomériques ne sont pas rares quand on a recours au zinc-éthyle.

Dans le cas qui précède, on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire.

Il en est de même encore quand on traite par l'acétate d'argent, ou par un courant de chlore, l'éther isobutyliodhydrique.

On arrive dans ces cas à un mélange d'éthers primaires et tertiaires.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool butylique de fermentation fournit aussi des dérivés tertiaires (M. Freund).

On peut remarquer qu'en général les éthers iodhydriques des alcools tertiaires sont doués d'une stabilité très faible. Il suffit pour les saponifier de les agiter avec de l'eau (éther iodhydrique tertiaire, même butyliodhydrique tertiaire); l'alcool est régénéré.

L'alcool méthylique à + 100° se substitue également à l'alcool tertiaire et fournit de l'éther méthyliodhydrique.

L'éther méthylacétique, dans les mêmes conditions, peut aussi effectuer la double décomposition, au moins en grande partie; l'éther acétique tertiaire subit en outre une dissociation plus ou moins profonde, suivant la durée de l'expérience (M. C. Bauer).

Tous ces faits marchent dans le même sens, et conduisent à la transformation d'un alcool primaire en un alcool tertiaire, et, quoique l'on doive toujours tenir compte des équilibres successifs par lesquels s'effectue la transformation, on voit ici qu'en somme on arrive à un dérivé tertiaire.

Mais les phénomènes peuvent s'accompagner de réactions dont la signification thermique est inverse, et conduit à des résultats de sens opposé.

On connaît, en effet, des formations tantôt directes, tantôt régressives, partant les unes de l'alcool primaire pour arriver à l'alcool tertiaire, ainsi que nous venons d'en citer plusieurs exemples, tantôt au contraire partant de l'alcool tertiaire pour remonter à l'alcool primaire.

Ce dernier point a été constaté par MM. Linnemann et Zotta, qui ont fait remarquer que la réaction dans laquelle M. Nevolé a transformé son isobutylglycol en aldéhyde isobutylique, sous l'influence de l'eau à + 150°-200°, constitue un passage de l'alcool tertiaire à l'alcool butylique de fermentation.

Le glycol en question s'obtient en effet à partir du bromure d'isobutylène, formé au moyen du carbure que fournit le triméthylcarbinol.

L'aldéhyde isobutylique, d'autre part, régénère par hydrogénation l'alcool isobutylique de fermentation, qui est un alcool primaire.

Le cycle de réactions ci-dessus est donc curieux à plus d'un point de vue.

## ÉQUATIONS. — NOTATIONS. — FORMULES.

L'une des choses qui contribuent le plus à rendre clair et commode l'exposé des réactions chimiques, consiste à faire choix d'un bon système de formules destinées à les représenter.

Le chapitre de l'isomérie dans les alcools en particulier a besoin, à cet égard, d'un complément indispensable, et c'est pourquoi nous plaçons ici même les généralités applicables aux équations, aux formules et au langage usités en pareille matière.

La chose est d'autant plus urgente, qu'il s'est introduit à ce propos, dans la science, des divergences, plus apparentes d'ailleurs que réelles, mais sur lesquelles il est bon d'appeler l'attention d'une manière spéciale, ne fût-ce que pour tâcher d'aboutir, sur ce point, à une fusion qui nous paraît désirable, en même temps qu'opportune.

Tout le monde sait qu'à l'heure actuelle les chimistes sont divisés en deux écoles (nous ne voudrions pas dire en deux camps), selon qu'ils adoptent la notation atomique qui a fini par s'ériger en théorie, ou qu'ils sont restés fidèles à l'ancienne notation en équivalents, à laquelle on a successivement apporté les modifications nécessaires pour la mettre en harmonie avec l'état actuel de la science.

Sur ce point délicat ont été engagées (et de nos jours on engage encore) bien des polémiques ardentes ; bien des pages éloquentes ont été écrites, discutées, réfutées, et qui n'ont pas été sans porter leurs fruits.

Mais telle n'est point la face par laquelle nous devons aborder notre sujet ; nous n'avons garde de vouloir ici rouvrir l'outre des tempêtes.

C'est affaire aux maîtres de la science de débattre par le menu, et de fixer autant que possible ces points ardus et controversés.

Toutefois, il est permis de profiter de leurs leçons et de leurs travaux pour résumer l'état de la question, en utilisant le terrain conquis par l'une comme par l'autre école.

**Équations génératrices.** — La représentation des réactions par les formules doit d'abord rendre compte des relations qui existent entre les corps qui réagissent et les produits qui résultent de la réaction.

On les dispose sous forme d'équations, et l'usage en est continuel ; mais, selon la notation adoptée, ces équations sont de plusieurs espèces.

Le système des équations dites *génératrices* a pour but de traduire la formation des corps, sans hypothèse d'aucune sorte. Ce sont des formules de réactions.

Prenons l'éther acétique ; son équation génératrice sera purement et simplement :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Éther acétique.}}$$

Cette équation caractérise rigoureusement l'éther acétique ; mais elle ne fournit pas une expression équivoque, dite *formule rationnelle.*

On peut, dans beaucoup de cas, la remplacer par une formule rationnelle très simple, $C^4H^4(C^4H^4O^4)$, construite de manière à satisfaire aux réactions d'addition ou de substitution les plus répandues.

Dans les alcools, quand les isoméries sont bien constatées, il suffit, pour les traduire, de mettre en évidence la nature unitaire, secondaire ou tertiaire du composé, telle qu'elle découle de la formation du carbure lui-même, de celle de l'aldéhyde ou de l'acétone qui ont fourni l'alcool, ou enfin des diverses réactions successives ou simultanées d'où résulte la production du composé dont il s'agit.

C'est ainsi que l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, peut être formulé $C^4H^4(H^2O^2)$ et considéré comme dérivé par substitution d'un carbure saturé, l'hydrure d'éthylène

$$C^4H^6 + (H^2O^2) - H^2 = C^4H^4(H^2O^2),$$

ou bien d'un corps incomplet, l'éthylène $C^4H^4(—)$, par voie d'addition

$$C^4H^4\,(—) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2);$$

les deux équations traduisant des formations distinctes, mais vérifiées séparément par l'expérience.

Ce système, exclusivement limité à la traduction d'un fait, ou d'un ensemble de faits, n'a pas la prétention d'indiquer « dans chaque réaction spéciale la chaîne « entière des transformations successives, réelles ou supposées, qui ont produit « chacun des générateurs depuis ses éléments » (M. Berthelot). Il n'en est que plus rigoureux, et l'on peut dire plus scientifique s'il dit tout ce qu'on sait et rien autre.

Mais il y a plus. Depuis que la notion équilibre s'est développée, et avec elle la nécessité de tenir compte des phases successives d'une même réaction, qui peut être ou directe ou réversible, on ne peut plus se contenter d'une équation unique, sinon dans des cas tout à fait exceptionnels.

A chaque équilibre, en effet, correspond nécessairement une équation génératrice, et trop souvent, jusqu'ici, on s'est borné à une seule, celle qui traduit l'ordre d'idées que l'on poursuit actuellement.

Or tous les chimistes savent que le produit cherché représente fréquemment une fraction minime du rendement théorique. De sorte que, parfois, il y a des produits accessoires, désignés ordinairement comme produits secondaires (quand on ne les néglige pas complètement), qui représentent néanmoins la masse principale.

En principe, donc, l'intelligence complète des phénomènes nécessiterait l'emploi, pour une même formation, d'autant d'équations génératrices qu'il y a d'équilibres successifs ou simultanés.

Non seulement il faut tenir compte des composés accessoires qui figurent au nombre des produits définitifs de l'équilibre considéré, mais on doit également envisager les échelons successifs traversés par la réaction, avec les composés intermédiaires qui, seuls, lui permettent souvent d'arriver à son terme.

Ici évidemment interviennent les phénomènes de dissociation.

Tout cela, d'ailleurs, est compris implicitement dans le système des équations génératrices dont l'emploi serait, par conséquent, susceptible de développements très marqués.

### Nomenclature.

Passons maintenant à la nomenclature usitée pour désigner les alcools.

La théorie de M. Kolbe, dans laquelle un alcool primaire est un carbinol monosubstitué, un alcool secondaire un carbinol bisubstitué, et un alcool tertiaire un carbinol trisubstitué, a donné naissance à une nomenclature, fréquemment adoptée, qui consiste à énoncer simplement les radicaux hydrocarbonés substitués dans le carbinol.

Elle se résume dans les énoncés suivants :

1° Alcools primaires (monosubstitués) :
Méthylcarbinol
Éthylcarbinol
Propylcarbinol, etc.

2° Alcools secondaires (bisubstitués) :
Diéthylcarbinol
Méthyléthylcarbinol, etc.

3° Alcools tertiaires (trisubstitués) :
Triméthylcarbinol
Triéthylcarbinol
Éthyldiméthylcarbinol
Méthyléthylpropylcarbinol

et ainsi de suite.

Cette nomenclature est claire et commode. Elle suffit dans la plupart des cas, mais son application est moins pratique pour les alcools à molécules hydrocarbonées complexes, pour lesquelles il est nécessaire d'employer plus d'un mot afin de désigner le carbure qui entre par substitution dans le carbinol.

Il est vrai que ces cas sont aussi ceux où subsiste le plus d'incertitude quant à la nature définitive du produit.

A coup sûr, il serait souhaitable de pouvoir déduire dans chaque cas, du nom d'un alcool, sa constitution telle qu'on la peut lire sur une formule décomposée. Plusieurs essais ont été tentés dans cette direction.

Citons comme exemple un système fort ingénieux récemment proposé par M. Schutzenberger.

En voici le principe tel qu'il a été formulé par l'auteur :

« Aux mots *méthane*, *éthane*, *propane*, *butane*, *pentane*, *hexane*, qui indiquent qu'il s'agit d'un carbure forménique, et qui fixent sur la valeur de l'exposant $n$ de Ȼ, nous substituons les mots *méthylol*, *éthylol*, *propylol*, *butylol*, *pentylol*, *hexylol*, conduisant au même but et rappelant la nature alcoolique; le reste du nom suivra comme pour le carbure générateur, en ayant soin d'énoncer en dernier lieu le résidu forménique auquel se trouve attaché l'hydroxyle alcoolique.

« Enfin on fera intervenir les mots *primaire*, *secondaire*, *tertiaire*, pour indiquer l'espèce ou la catégorie de l'alcool.

« Soit, par exemple, l'heptane bitertiaire méthyléthylisopropylique,

$$\left.\begin{array}{l}CH^3{-}CH^2\\CH^3\end{array}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right.$$

« La substitution de $OH$ à $H$ dans l'un des groupes $CH^3.CH^2CH$ donnera les alcools suivants, susceptibles d'être nommés immédiatement :

[1]
$$\left.\begin{array}{l}CH^3.CH^2\\C^2H^3\end{array}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^2.OH\end{array}\right.$$

Heptylol bitertiaire méthyléthylisopropylique primaire.

« Le nom se décompose ainsi :

Hept. : n = 7
ol. = alcool

« Bitertiaire — le carbure générateur contient deux groupes $CH$; — il est méthyléthylisopropylique.

« Le carbure générateur contient les résidus éthyle, méthyle et propyle tertiaire ou isopropyle.

« A cause du bitertiaire, le propyle est attaché par le groupe central $CH^2$ déshydrogéné et transformé en $CH$.

« Propylique à la fin — $OH$ alcoolique est substitué dans le propyle tertiaire.

« Primaire — $OH$ alcoolique est en relation avec un groupe $CH^2$.

[2]
$$\left.\begin{array}{l}CH^3.CH^2\\CH^3\end{array}\right\rangle CH - C.OH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right.$$

Heptylol bitertiaire méthyléthylisopropylique tertiaire.

[3]
$$\left.\begin{array}{l}CH^3.CH^2\\CH^3\end{array}\right\rangle C.OH - CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right.$$

Heptylol bitertiaire diméthylisobutylique tertiaire.

[4]
$$\left.\begin{array}{l}CH^2.OH.CH^2\\CH^3\end{array}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right.$$

Heptylol bitertiaire méthylisopropyléthylique primaire.

[5]
$$\left.\begin{array}{l}CH^4.\ CH.\ OH\\CH^3\end{array}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^4\end{array}\right.$$

Heptylol bitertiaire méthylisopropyléthylique secondaire.

Etc.

Ce système est passible de la même objection de principe que l'on peut faire à la nomenclature ordinaire, tirée de la théorie de M. Kolbe.

Toutefois il atteint un bien plus grand nombre d'alcools en se servant, à quelques modifications près, des mêmes règles que pour les carbures forméniques.

On voit par cet essai, remarquable à plus d'un titre, quelles sont les difficultés à vaincre pour arriver à désigner clairement un alcool à côté des isomères. Chaque nom est une véritable périphrase.

Encore est-il sous-entendu que l'on connaît complètement et la constitution du carbure générateur, et la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool dérivé, conditions souvent remplies d'une manière très insuffisante.

Aussi, dans tous les cas où la discussion n'est pas définitivement close, l'inspection de la formule décomposée (ou mieux encore des formules du genre de celles que nous venons de citer, et diverses autant que possible soit par les notations adoptées, soit par les points de vue distincts auxquels on peut {se placer), nous paraît préférable à un mot si bien construit qu'il soit d'ailleurs, attendu qu'elles résument, d'après des données différentes, la discussion que le lecteur est ainsi mis à même de reprendre, de poursuivre pour son propre compte et de clore par la périphrase qui lui paraîtra la plus satisfaisante.

### Formules. — Notations.

Ceci nous conduit à nous occuper des formules usitées pour représenter les alcools chacun en particulier.

Ces formules, quant à présent, sont de deux sortes, selon que la notation adoptée est celle de la théorie dite atomique, ou bien celle qui a conservé les anciens équivalents. C'est donc le moment de comparer ces deux notations et de dire les avantages présentés par l'une et par l'autre.

Déjà même nous avons été conduits à anticiper quelque peu, quant à cette question des formules, puisque la citation que nous venons de faire, à propos de la nomenclature, comporte l'emploi de la notation atomique, de même que la théorie de M. Kolbe ; et d'autre part, dans les développements habituels, nous employons la notation équivalentaire.

Il est urgent par conséquent, en entrant à ce sujet dans quelques développements, d'indiquer le système de formules qui servira dans cet exposé.

On voit tout d'abord qu'il sera complexe et que, suivant les nécessités théoriques ou historiques, nous ferons au besoin appel à l'une et à l'autre méthode. Mais il s'agit tout d'abord de les comparer et de dire comment on procède dans les deux cas.

*Notation atomique.* — Dans la notation atomique on divise les alcools en primaires, secondaires ou tertiaires, suivant que le groupe *oxhydryle* ƟH, qu'ils renferment, se rattache à un atome de carbone, incomplètement saturé d'autre part ; ou encore suivant qu'ils renferment l'un des groupes

$(\text{C}\!\!\!-\text{H}^2.\text{Ɵ}\text{H})'$ monoatomique,
$(\text{C}\!\!\!-\text{H}.\text{Ɵ}\text{H})''$ diatomique,
$(\text{C}\!\!\!-.\text{Ɵ}\text{H})'''$ triatomique,

dont les atomicités libres sont saturées par un, deux ou trois groupes hydrocarbonés.

Quant aux phénols, l'oxhydryle, fixé sur un noyau de benzine, suffit à les distinguer des autres alcools.

Le système atomique est donc très simple, très commode, et se prête rapidement à la construction de formules, dites de constitution, qui sont d'un usage journalier, eu égard à leur commodité même.

On vient d'en avoir un exemple à l'instant.

Toutefois, les formules de ce genre conduisent insensiblement à obscurcir la notion fonction, qui bientôt est remplacée par l'une des caractéristiques ci-dessus, la caractéristique ne se contentant plus de traduire l'ensemble expérimental, mais tendant à lui donner sa signification, à lui assigner son rôle et sa place.

Ces formules ont pour point de départ la structure intérieure et le rapport des atomes entre eux plutôt que la notion fonctionnelle. Aussi sont-elles volontiers désignées sous le nom de *formules de constitution.*

Or c'est précisément à cet endroit, dès qu'il s'agit de la constitution des corps, que, pour beaucoup d'auteurs, il convient de faire des réserves. Et, en second lieu, il est regrettable à certains égards de reléguer au second plan la notion fonction, d'ordre purement expérimental, au profit de la notion de constitution, qui n'est pas encore, à beaucoup près, sortie du domaine des hypothèses.

D'autres auteurs, tout en reconnaissant à ce mode représentatif l'avantage d'une facilité réelle et d'une séduisante généralité, croient bon de rappeler que l'esprit est exposé, dans ce cas, à s'arrêter dans la recherche persévérante qui mène à la connaissance, sans cesse approfondie, qui nous rapproche de plus en plus de la vérité.

En tout cas, il paraît utile, chaque fois qu'on emploie le langage atomique, de dégager la notion fonction de la formule elle-même, et de donner le pas à la première sur la seconde; de voir par exemple dans l'oxhydryle $\not{\mathrm{O}}\mathrm{H}$, avant toute autre chose, la représentation de l'eau alcoolique, et aussi, dans les caractéristiques énumérées plus haut, l'équivalent (pour les formules atomiques) de la locution primaire, secondaire ou tertiaire, usitée dans la nomenclature générale pour distinguer les alcools isomériques.

Dans ces conditions les formules atomiques nous paraissent commodes, et avantageuses dans bien des cas, la discussion restant toujours ouverte.

Car, selon toute vraisemblance, la donnée atomique est le résumé, empirique encore à l'heure actuelle, d'un ensemble de conditions dont l'essence même nous échappe jusqu'à présent, et qu'il reste à démêler.

Ne fût-ce donc qu'à ce point de vue, elle doit entrer en ligne de compte et elle rend, comme on l'a dit, de très précieux services.

Nous y aurons recours fréquemment, surtout pour les composés aromatiques. Dans ces cas, afin que le lecteur reconnaisse au premier coup d'œil les formules atomiques de celles écrites en équivalents, nous emploierons exclusivement les signes barrés $\not{\mathrm{C}}$, $\not{\mathrm{O}}$, $\not{\mathrm{S}}$, etc., ainsi que nous l'avons fait déjà plus haut. Et nous rappelons ici une fois pour toutes que

$$\not{\mathrm{C}} = 12;\ \not{\mathrm{O}} = 16;\ \not{\mathrm{S}} = 32.$$

*Notation en équivalents.* — La notation atomique développe en tous sens une donnée unique. Elle le fait, tout le monde se plaît à le reconnaître, avec une souplesse, une élégance, et en quelque sorte une virtuosité admirables; mais la

donnée est unique et, n'y eût-il que cela, la philosophie de la science devrait déjà se tenir en garde.

Plus réservée, mais non fermée, est l'école équivalentaire. Dans la notation qu'elle emploie, elle se montre peut-être plus largement accessible aux idées nouvelles, ainsi qu'aux théories d'origines diverses, auxquelles elle emprunte sans parti pris, suivant le degré de certitude scientifique qu'elle y rencontre,

Cette seconde manière, évidemment, est loin de présenter la facilité séduisante, les solutions rapides, mais à vrai dire plutôt provisoires que définitives, que nous offre la notation atomique. En revanche elle est, moins que l'autre, soumise aux retours en arrière ; et si le maniement en est plus difficultueux, au moins est-il, en principe, à l'abri de toute objection radicale, puisqu'il consiste à exclure, dans la mesure du possible, tout ce qui est hypothèse.

Au fond, ce n'est sans doute pas autre chose qu'une question de point de départ, et presque de goût et d'aptitude personnelles. Mais, pas plus la première ne doit être taxée d'aventureuse étourderie, pas plus la seconde ne doit être regardée comme le résultat d'une stérile et rétrograde tournure d'esprit. On peut, d'ailleurs, se servir de l'une ou l'autre notation d'une manière fort différente, et développer ou restreindre les conséquences qu'il est facile d'en déduire.

Bien qu'il ne soit pas indispensable d'insister longuement pour démontrer qu'au besoin, la notation en équivalents se prête à tous les développements que peut exiger la représentation des isoméries, nous donnerons néanmoins un exemple pour les premiers termes de la série des alcools, en l'appliquant à la nomenclature adoptée par M. Kolbe, dont on a vu plus haut les formules atomiques.

Le point de départ sera toujours la substitution des groupes hydrocarbonés à l'hydrogène du carbinol, bien entendu à volumes égaux.

Et, d'autre part, la nature unitaire, secondaire ou tertiaire du carbure qui sert de support à la fonction alcoolique ; circonstance qui peut s'indiquer en admettant que la substitution hydrocarbonée effectuée dans le carbinol est unique, double ou triple. Tel est bien le fond de la théorie de M. Kolbe.

On peut donc dire théoriquement : Dans l'alcool méthylique ou carbinol, si l'on remplace l'hydrogène par le formène ($H^2$, par $C^2H^4$), on arrive à l'homologue supérieur, l'alcool éthylique ou ordinaire. Remplace-t-on $H^2$ par l'éthane $C^4H^6$, c'est l'alcool propylique normal qu'on obtient. De même le propylène normal donnera l'alcool butylique normal. Et ainsi de suite pour les alcools normaux.

Mais, toujours dans les mêmes conditions, si l'on substitue au propylène normal le groupement qui existe dans l'alcool isopropylique, au lieu d'un propylcarbinol ou alcool butylique normal, on aura un isopropylcarbinol, improprement appelé *alcool isobutylique*. C'est l'*alcool butylique de fermentation* (circonstance qui prouve, en passant, que c'est un composé dont la structure est relativement stable). Et c'est d'autre part un alcool primaire, puisqu'on le forme au moyen d'un aldéhyde bien caractérisé.

Il ne s'agit plus que de représenter par des formules ces divers cas de formation et de constitution des alcools.

*Alcools primaires.* — Nous aurons, à partir de l'alcool méthylique $C^2H^2(H^2O^2)$ ou carbinol :

Première substitution de $C^2H^4$ à $H^2$,

$$C^2H^2(H^2O^2) + C^2H^4 - H^2 = C^2(C^2H^4)(H^2O^2).$$

C'est l'alcool ordinaire ou méthylcarbinol.

Une seconde substitution, s'effectuant de la même manière, donnera

$$C^2(C^2H^2[C^2H^4])(H^2O^2).$$

Une troisième,

$$C^2(C^2H^2[C^2H^2(C^2H^4)](H^2O^2);$$

et ainsi de suite.

On aura de la sorte la série des alcools primaires, ou plus exactement normaux, le carbure étant lui-même normal. On les écrira au besoin de la manière suivante :

$C^2 \left\{ \begin{array}{l} (H^2O^2) \\ H^2 \end{array} \right.$ Alcool méthylique ou carbinol.

$C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2(H^2O^2) \\ H^2 \end{array} \right.$ Alcool ordinaire ou méthylcarbinol.

$C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2(C^2H^2)(H^2O^2) \\ H^2 \end{array} \right.$ Alcool propylique normal ou éthylcarbinol.

$C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2(C^2H^2)(C^2H^2)(H^2O^2) \\ H^2 \end{array} \right.$ Alcool butylique normal ou propylcarbinol.

Et ainsi des autres.

Le carbure est normal, l'alcool est normal; mais l'alcool peut rester *primaire* pourvu que la substitution dans le carbinol soit unique.

Prenons l'alcool butylique de fermentation qui est primaire. Nous le représenterons par

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2 \\ C^2H^4 \end{array} \right\} (H^2O^2) \\ H^2 \end{array} \right.$$

qui exprime simplement que la substitution unique, effectuée dans l'alcool méthylique, porte sur un carbure secondaire et non sur un carbure unitaire ou normal. De là l'isomérie des deux alcools butyliques primaires.

Passons maintenant aux alcools secondaires.

Il sera facile de mettre en évidence la nature secondaire du carbure (ou la substitution double dans le carbinol) en écrivant l'alcool isopropylique de la manière suivante :

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2(H^2O^2) \\ C^2H^4 \end{array} \right.$$

Ce qui s'accorde avec le nom de diméthylcarbinol qu'il porte dans la nomenclature de M. Kolbe.

De même l'alcool butylique secondaire de M. de Luynes ou éthyl-méthylcarbinol sera

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4(H^2O^2) \\ C^2H^4 \end{array} \right.$$

Et ainsi de suite, les deux groupes hydrocarbonés étant nettement distincts, mais chacun d'eux restant unitaire.

Il en est autrement des alcools tertiaires. L'alcool butylique tertiaire de M. Boutlerow, ou triméťylcarbinol, peut se représenter par diverses formules à peu près équivalentes

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2(H^2O^2) \\ C^2H^2(C^2H^4) \end{array} \right.$$

ou

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2\ (H^2O^2) \\ C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^4 \\ H^2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

qui se contente d'exprimer, par différence avec les alcools secondaires, que le second groupe hydrocarboné n'est pas unitaire, mais déjà secondaire.

Ou encore

$$C^2(C^2H^2[H^2O^2])[C^2H^2(C^2H^4)]$$

qui, peut-être, aurait l'avantage de se rapprocher du type des phénols, dans lequel l'eau alcoolique est fixée à une molécule acétylénique, et que l'on pourrait écrire d'une manière analogue

$$C^4(H^2O^2)[C^4H^2(C^4H^2)].$$

Mais on préfère s'en tenir habituellement à la formule totale $C^{12}H^6O^2$.

Prenons maintenant, dans les alcools non saturés, les alcools tolyliques comme spécimen d'alcools aromatiques.

Nous avons développé le principe de cette isomérie délicate (voy. p. XLV) et nous avons précisé les différences qui existent entre les alcools tolyliques primaires et l'alcool tolylique secondaire.

Dans la notation équivalentaire, on n'aura aucune difficulté à écrire les formules suivantes :

1° $$C^2[C^{12}H^4(C^2H^4)]H^2O^2,$$

Alcool paratolylique ou paraméthyl-benzylique ;

2° $$C^2[C^2H^2(C^{12}H^6)]H^2O^2,$$

Alcool phényléthylique primaire.

Ici le noyau benzénique est plus complètement subordonné au carbure de la série grasse, que dans le cas précédent, où la méthylbenzine se retrouve dans le carbinol.

3° Enfin l'alcool secondaire s'écrira :

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^2)H^2O^2 \\ C^{12}H^6 \end{array} \right.$$

pour montrer le carbure séparé en deux groupes correspondants à l'acétophénone.

Toutes ces formules, évidemment, n'ont aucunement la prétention de représenter la constitution des corps. Traduisant un certain nombre de réactions, elles montrent comment il est possible d'interpréter parallèlement les isoméries, sans sortir de la substitution à volumes égaux, et en rendant compte des particularités ou relations actuellement connues.

Comparables à presque tous égards aux formules atomiques, elles sont, comme elles, sujettes à discussion et à revision. Tout cela n'a rien de définitif. C'est pourquoi nous sommes loin d'y attacher l'importance et la valeur scientifiques que présentent les équations génératrices.

Il peut donc paraître utile de présenter de temps en temps des formules décomposées, afin de rappeler l'attention sur la mobilité profonde des molécules qui font partie des différents édifices des composés organiques.

Et aussi afin de maintenir un parallélisme éventuel et possible entre les deux systèmes.

La chose est d'ailleurs évidente, *à priori*, puisqu'il est reconnu que, pour les composés forméniques, en procédant par substitution à partir du formène, on arrive au même résultat qu'en suivant les règles de la théorie atomique.

Il en résulte que par des procédés analogues, sinon identiques, les deux notations peuvent atteindre au même but. Et nous éviterons de développer davantage ce genre de considérations.

A l'heure actuelle, en résumé, les chimistes se trouvent en présence de deux manières de comprendre la science et de la faire progresser. L'une séduisante, d'un accès facile, d'une remarquable souplesse dans les interprétations, riche de solutions sur chaque question, et d'une fécondité incontestable, comme l'ont établi les nombreux travaux inspirés par elle dans ces dernières années.

S'il était permis de risquer une comparaison, peut-être pourrait-on dire que c'est une avant-garde scientifique.

Et une autre manière, plus sévère dans ses procédés, plus réservée dans ses déductions, n'acceptant que ce qui est la traduction pure et simple du fait expérimentalement établi, et prenant rigoureusement pour règle de conduite qu'il convient de cesser d'affirmer là où l'on commence à cesser de voir clair.

Aussi comprend-on aisément que beaucoup d'esprits, non pas chagrins, difficiles ou exigeants, comme on l'a dit (et d'ailleurs ne doit-on pas être exigeant quand il s'en va des bases mêmes de la science?), mais réservés et décidés surtout à se tenir en dehors des entraînements d'où qu'ils viennent, n'aient pas cru devoir, sur ce point, sortir de l'expectative. Or l'explication profonde, la théorie générale et vraie des phénomènes chimiques, nous sommes encore à l'attendre, car

le simple jeu des atomicités ne paraît pas satisfaire à toutes les conditions du problème.

Ce qui s'en approche le plus évidemment, c'est la théorie mécanique, la thermochimie, toutes les fois que nous sommes en état de poser d'une manière complète l'équation génératrice, et de déterminer les variations thermiques dont la mesure est nécessaire.

C'est dans ce sens qu'il faut marcher, et l'on peut dire que là se trouve la chimie de l'avenir. De l'avenir malheureusement, et non du présent, car nous ne faisons encore que voir l'aurore de cette ère nouvelle.

Mais résumons.

Nous venons de voir que la notation équivalentaire peut, quand on le juge à propos, se plier aux exigences des interprétations même les plus avancées.

Si donc il n'était pas contraire aux procédés ordinaires de l'école chimique qui l'emploie, de pousser à fond les déductions théoriques et de les traduire en formules, la notation équivalentaire, elle aussi, présente l'élasticité nécessaire pour faire face à tous les besoins.

L'école dont nous parlons montre cependant une certaine hésitation à s'écarter de la ligne philosophique habituellement suivie par elle, pour se risquer à traduire par des formules, hypothétiques en somme, tous les systèmes de réactions en chimie organique.

Et pour aboutir à quel résultat?

Celui d'augmenter le nombre des formules rationnelles ?

La science en est déjà très largement pourvue; et toutes, *à priori*, seraient soumises aux mêmes objections.

Nous croyons que le rôle véritable de l'école équivalentaire consiste plutôt à se faire la gardienne des vérités acquises et à scruter, à leur apparition, les faits nouveaux afin de n'admettre que les résultats définitifs.

Toutefois cette réserve voulue, unie au degré de scepticisme indispensable pour résister à l'entraînement et aux illusions, ne va pas jusqu'à faire de la science en général, et de la science chimique en particulier, un cénacle fermé, une enceinte accessible seulement pour les initiés, selon tel ou tel rite spécial.

La chimie ne connaît point d'églises, ni de castes séparées.

Elle accepte ce qui lui vient, on peut dire de toutes mains, se réservant seulement de ne conserver définitivement que ce qui résiste à l'épreuve du temps et de la critique. On peut donc la servir de plusieurs façons, et le mieux est que chacun soit libre de choisir celle qui se trouve le plus en harmonie avec ses aptitudes.

Les questions de notation et de langage nous paraissent de celles qu'on doit reléguer au second plan et, loin de se passionner pour l'une ou pour l'autre, nous pensons que chacune se recommande par des qualités dont il faut profiter dans la mesure du possible.

Aussi sommes-nous de ceux qui verraient plusieurs avantages à fusionner les deux langages, surtout dans le but de mettre les commençants à même de par-

courir le cercle entier des connaissances chimiques sans morceler ni catégoriser l'ensemble.

Il semble qu'à cet égard il se produise actuellement un mouvement dans les idées, et que l'époque de l'unification soit prochaine.

Si nous jetons, en effet, un rapide coup d'œil sur les principaux ouvrages didactiques produits, en ce moment même, par les deux écoles dont nous venons de caractériser les tendances, il nous sera facile de saisir, dès à présent, des indices de concessions réciproques qui semblent préparer un terrain de transaction.

Les auteurs restés fidèles à la notation en équivalents ont dès longtemps reconnu l'utilité, en chimie organique, de rapporter les formules des corps à des poids qui occupent le même volume gazeux.

Ils écrivent donc pour l'eau $H^2O^2$, et non pas HO.

De même l'acide sulfhydrique devient $H^2S^2$.

Pour des raisons de même ordre l'acide sulfurique est formulé $S^2H^2O^8$, etc., etc.

D'autre part, les plus autorisés d'entre eux admettent en outre que « l'équivalent du carbone, C, peut aussi être doublé et identifié avec son poids atomique 12 ; ce qui simplifie toutes les formules. Pour l'oxygène et le soufre il y a certainement quelque avantage en chimie organique à en doubler aussi l'équivalent. » (M. Berthelot, *la Synthèse chimique*, p. 165.)

Ceci permet déjà d'unifier toutes les formules brutes ou totales.

Mais il y a plus : dans un ouvrage classique, destiné à la jeunesse des écoles, MM. Berthelot et Jungfleisch ont introduit, à côté de la notation ordinaire, les formules atomiques de tous les composés un peu importants.

Réciproquement, parmi ceux qui emploient la notation atomique, M. Schutzenberger, dans son TRAITÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE, actuellement en cours de publication, adopte un système de formules qu'il est facile, en dédoublant le carbone et l'oxygène, de transformer en équations génératrices équivalentaires.

La voie est donc ouverte, et tout fait espérer, dans ce sens, une réforme dont les jeunes chimistes seraient les premiers à profiter.

Ce n'est plus qu'une question de quantum, une limite à garder quant au développement en formules. Et encore peut-être qu'à cet égard le mieux est d'éviter de poser des règles trop arrêtées ; chacun devant, en pareille occurrence, obéir à son impulsion naturelle.

Nous venons de rappeler la diversité des notations et d'insister sur l'intérêt qu'il y aurait à unifier le langage et les formules chimiques.

Mais, dans ces formules elles-mêmes, il y a encore à considérer, en dehors de la notation que nous supposerons uniforme, le développement que chacune est susceptible de prendre à partir de la formule totale.

Nous touchons ici aux différentes espèces des formules qui peuvent être totales, typiques, rationnelles, constitutives, etc. On sait qu'il y a en ce genre une grande variété.

La tendance, très marquée à notre époque, à se servir de formules dites rationnelles ou de constitution, est-elle un véritable progrès sur les formules brutes ou totales ? C'est un point controversable.

D'une part, on ne saurait contester, pour un ensemble de réactions voisines ou parallèles, ou encore pour la comparaison des dérivés d'un même corps, l'avantage d'un système de formules adapté au groupe considéré; formules rationnelles ou analogues, destinées à mettre en lumière la particularité principale qu'il s'agit d'étudier.

Toutefois, il ne faut jamais perdre de vue que chaque genre de formules représentatives ne répond qu'à un système de réactions et non à toutes.

Et, plus ces mêmes formules seront développées quant à la constitution, plus elles courront la chance d'empiéter sur le terrain des hypothèses, en même temps qu'elles s'appliqueront à une moins grande généralité de faits.

Enfin, dès qu'on commence à écrire en formules dites *rationnelles* ou constitutives, on se trouve conduit, dans les cas les mieux caractérisés, à ne plus se contenter d'une seule formule, ni même de deux. Il en faut pour ainsi dire autant qu'il y a de systèmes de réactions applicables à chaque corps.

Un exemple fera mieux saisir notre pensée.

Comme cas simple et bien connu à tous égards, prenons le bromure d'éthylène. Il n'est rien de plus classique.

On le représente par

$$C^4H^4,Br^2 \text{ ou } C^2H^4Br^2.$$

Tout le monde sait que, traité par l'acétate d'argent, il fournit l'éther diacétique du glycol.

Dès lors nous écrivons :

$$\underbrace{C^4H^2(HBr)(HBr)}_{\text{Bromure d'éthylène.}} + 2(C^4H^3AgO^4) = 2(AgBr) + \underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)^2.}_{\text{Glycol diacétique.}}$$

Il fonctionne ici comme un éther dibromhydrique dont les deux molécules bromées se comportent de la même manière.

Traitons-le maintenant par de la potasse alcoolique. Une seule molécule bromhydrique est enlevée, l'autre demeure inattaquée. Elles sont donc, à ce point de vue au moins, différentes, et si l'on veut suivre les phénomènes pas à pas, il faut écrire alors quelque chose comme

$$\underbrace{C^4H^3Br(HBr)}_{\text{Bromure d'éthylène.}} + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^4H^3Br.$$

Ici le corps fonctionne comme monobromhydrate, et non comme dibromhydrate ainsi qu'il en était tout à l'heure.

Ce n'est pas tout, la dissemblance des deux molécules bromées peut se manifester d'une autre manière encore.

Mettons en effet en présence, molécule à molécule, le bromure d'éthylène et une triamine (soit la triméthylamine), en solution alcoolique, le produit principal sera

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3.C^4H^4Br^2. \\ C^2H^3 \end{array} \right.$$

Mais quand on traite par le nitrate d'argent, on n'enlève que la moitié du brome, et le composé

$$Az(C^2H^5)^3C^4H^4Br$$

se retrouve ensuite dans la molécule du nitrate, ou du chlorhydrate, se substituant à un hydrogène métallique.

En résumé, le bromure d'éthylène fonctionne dans ce cas comme

$$C^4H^4Br.Br.$$

Troisième système de réactions, et troisième formule de constitution pour le bromure d'éthylène.

Quand on se voit arrêté, dans des composés aussi simples, par des difficultés de cette espèce, on devient assez rapidement sceptique à l'endroit des formules de constitution applicables à la multitude des composés dont la structure est à la fois et plus compliquée et plus inconnue que celle du bromure d'éthylène.

Or tel est en définitive le cas presque général.

D'autre part, sous peine d'aboutir à une sorte de mosaïque plus ou moins disparate, on ne peut à chaque instant changer le système des formules.

On se trouve ainsi graduellemeut conduit à remonter aux formules totales et aux équations génératrices, en multipliant ces dernières autant que le besoin s'en fait sentir.

Ajoutons encore que même ici le problème est plus complexe qu'il ne le paraît tout d'abord, à l'inspection des formules courantes.

Ces formules, presque toujours, représentent chaque réaction comme traduite par une équation unique, qui est loin cependant de correspondre à la totalité du phénomène. Dans ces conditions on se borne pour ainsi dire au premier coup d'œil. Pour avoir une idée exacte il faudrait envisager l'équilibre chimique tel qu'il s'établit au moment considéré, et formuler les équations génératrices multiples des composés divers qui le constituent, en assignant à chacun son importance quantitative.

La notion équation génératrice n'a donc pas encore donné tout ce qu'on est en droit d'attendre d'elle.

On l'a jusqu'ici considérée à un point de vue trop exclusif, et uniquement qualitatif. Or si l'on néglige la majeure partie du produit, on n'a pas de l'ensemble une idée exacte.

Notons qu'il s'en faut de beaucoup que l'on sache toujours quand il est question d'un terme de stabilité, ou au contraire d'un produit accessoire, pour ne pas dire d'un accident de préparation. Il est telle réaction dans laquelle le rendement est inférieur au dixième, ou moins encore, du rendement théorique.

A cet égard, comme on voit, il y a lieu de procéder à des évaluations complémentaires afin de comparer entre eux les résultats en lesquels se fractionne l'ensemble.

En somme il est urgent de s'élever de la notion équation, forme partielle, à la notion équilibre qui est d'ordre beaucoup plus général.

D'autre part, dans la série aromatique, la formation simultanée des isomères dans la préparation de l'un d'entre eux est la règle générale, ainsi que cela résulte des travaux les plus récents (M. Wœrner, V. Meyer, Fittig, Wroblewsky, etc.), et la question se ramène par suite à déterminer les conditions dans lesquelles le rendement est maximum pour le composé cherché.

Il en résulte, en définitive, que chaque réaction doit être étudiée à un point de vue multiple, et poursuivie quantitativement dans toutes les conditions où elle peut avoir lieu, avant d'être définitivement connue. Le produit *secondaire* à un moment donné, passant d'un moment à l'autre au premier plan pour devenir le produit principal, et parfois presque exclusif, de l'opération.

Les considérations qui précèdent conduiraient à restreindre, plutôt qu'à développer, le nombre des formules chimiques, à augmenter celui des équations génératrices, et, dans les ouvrages élémentaires, au moins, à adopter une notation et un système uniques pour toutes les formations générales et importantes.

En attendant qu'on se soit mis d'accord pour atteindre ce résultat souhaitable, nous devons, dans la multiplicité des formules qui ont cours à l'heure actuelle, faire un choix pour représenter les réactions relatives aux alcools.

D'une manière courante nous ferons usage de la notation en équivalents telle que l'emploie M. Berthelot, mais sans chercher à lui faire, dans chaque cas, exprimer toutes les particularités possibles dans la constitution ou les réactions des corps.

Ayant démontré qu'elle est en état de le faire au besoin, nous nous garderons de la pousser dans ce sens jusqu'à en faire sortir toutes conséquences.

Par contre, nous ne manquerons pas, à l'occasion, de placer fréquemment en regard les formules atomiques qui représentent les mêmes corps avec un développement beaucoup plus grand. Et même quand, pour un ensemble de composés, un système de formules dites de constitution aura été proposé par l'auteur d'un travail important, nous n'hésiterons pas à le lui emprunter, tout en rappelant le degré de certitude ou de simple probabilité qui s'attache à chacune d'elles.

Ce système ne nous paraît pas avoir d'inconvénient sérieux, surtout dans les circonstances où nous sommes actuellement placés.

Si l'exposé des faits, de même que les conclusions, doivent être sévèrement contrôlés, et scrutés avec un soin méticuleux quand il s'agit d'un ouvrage didactique destiné à des commençants auxquels on doit avant tout la vérité, dégagée de toute hypothèse, en revanche dans une description qui s'adresse à des lecteurs ayant leur opinion déjà faite, et capables en tout cas de discuter par eux-mêmes les théories qui leur sont proposées, il y aurait dommage réel à se priver de l'une des deux langues dont se sert de nos jours la science chimique.

Il y a plus, la notation équivalentaire, si modérée dans ses affirmations, si réservée dans ses théories et ses formules, est par cela même plus froide, moins séduisante que la notation et les théories atomiques pour lesquelles il n'existe pas de difficultés insolubles.

Commode surtout pour défricher une question nouvelle, et d'un maniement plus facile, elle fournit, dans la majorité des cas, une solution en quelque sorte approchée, alors que sur bien des points il n'est pas facile de pousser au delà quant à présent.

Actuellement donc, et jusqu'à ce que l'unification soit chose faite, rien de complet ne saurait exister en chimie sans tenir largement compte des travaux, du langage, et même des théories qu'admettent les deux écoles dont nous venons de rappeler l'existence.

Dans le détail, chaque question ne peut que gagner individuellement à être envisagée à ce double point de vue.

Et quant aux lecteurs, dont les connaissances chimiques et le tempérament scientifique sont déjà, si l'on peut dire, arrivés à l'état adulte, il ne saurait y avoir d'entraînement à craindre, ils sont en état de se défendre.

## ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS.

Après l'étude de l'isomérie dans les alcools, nous plaçons immédiatement celle de l'éthérification, qui sert à la fois à caractériser la fonction alcoolique et à préciser sa nature, en contribuant à déterminer la variété isomérique à laquelle appartient chaque alcool.

Considérée au premier point de vue, l'éthérification des alcools offre le plus grand intérêt; et nous avons eu soin, en définissant la fonction alcool, d'insister sur la valeur des caractères tirés de l'éthérification.

L'étude des équilibres qui prennent naissance quand on fait agir les acides sur les alcools a été l'objet, il y a plus de vingt ans, d'un mémoire de la plus haute importance, dû à MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, dans lequel la question a été envisagée par le côté mécanique, et les lois qui régissent le phénomène reconnues et formulées avec une largeur de vue des plus remarquables.

On peut dire que dès lors le côté fonctionnel de la question était épuisé.

Le résumé de ces travaux mémorables qui ont ouvert la voie et fixé la science sur un grand nombre de points d'importance capitale, se trouvera à l'histoire chimique de l'alcool éthylique.

Nous rappelons rapidement quelques-uns des résultats principaux.

Un alcool étant mis en présence d'un acide, si ce dernier est monobasique, les seuls produits seront l'éther formé par la combinaison partielle des deux corps, et d'autre part l'eau éliminée.

La combinaison étant partielle et non totale, en même temps que la production de l'eau favorise la décomposition de l'éther, la réaction est limitée et il se produit un équilibre entre les quatre corps en présence. Le temps est un facteur à noter et l'équilibre en question ne devient stable qu'au bout d'une période dont la longueur varie principalement en raison de la température.

Tel est le cas le plus simple; l'action des acides organiques monobasiques sur les alcools monoatomiques primaires le présente dans toute sa netteté.

Si l'acide est polybasique, il y aura semblablement formation d'éther neutre et d'éthers acides, le coefficient total d'éthérification demeurant sensiblement le même que dans le cas de l'acide monobasique.

Avec les acides minéraux la complexité des équilibres possibles augmente à mesure que la déshydratation s'accentue.

C'est ainsi que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool engendre non seulement un éther sulfurique neutre, un éther sulfurique acide, mais l'éther ordinaire et aussi l'éthylène, avec toutes les complications et les équilibres provenant de ces formations importantes.

Quand on étudie les phénomènes d'éthérification, deux points de vue principaux sont à considérer : la question de la *limite* et la question de *vitesse*.

Dans leur travail classique, MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont établi qu'il y a une limite premièrement à l'action de l'acide sur l'alcool, secondement à l'action de l'eau sur l'éther, et, finalement, que ces deux limites se confondent quand les proportions sont les mêmes, le coefficient étant indépendant de la température.

Les proportions relatives des corps entrant en réaction influent d'une manière marquée sur la limite d'éthérification qui s'élève à mesure que la quantité de l'alcool ou celle de l'acide augmente dans le mélange.

Quant à la vitesse d'éthérification, elle dépend de la température, de la dilution du système, et aussi de la nature propre de l'acide et de l'alcool mis en présence.

Il en sera question plus loin dans le résumé, qui va suivre, des recherches de M. Menschutkin sur l'éthérification considérée comme moyen de distinguer les alcools isomères.

Mais nous devons auparavant donner un aperçu des principaux résultats fournis par la thermochimie relativement à l'éthérification.

**Relations thermiques.** — Quand on met en présence d'un excès d'alcool des équivalents égaux d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, deux réactions sont possibles :

« 1° La formation d'un équivalent d'éther chlorhydrique :

| | | |
|---|---|---|
| « $C^4H^6O^2$ liq. + HCl gaz. = $C^4H^5Cl$ liq. + $H^2O^2$ liq., dégage : | + | 3,4 environ. |
| « La dissolution de l'éther chlorhydrique dans l'excès d'alcool | — | 0,3 — |
| « Celle de l'eau dans l'excès d'alcool. . . . . . . . . . . . . | + | 0,5 — |
| « Enfin celle de $C^4H^4O^4$ liquide dans l'excès d'alcool . . . . | — | 0,1 — |
| Somme. . . . . . . . | + | 3,3 environ. |

« 2° La formation de l'éther acétique donne lieu aux effets suivants :

| | |
|---|---|
| « $C^4H^6O^2$ liq. + $C^4H^4O^4$ liq. = $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ liq. + $H^2O^2$ liq. absorbe : | — $2^{cal},0$ |
| « La dissolution de l'éther acétique dans l'excès d'alcool . . . . . | — 0 ,1 |
| « Celle de l'eau dans l'excès d'alcool. . . . . . . . . . . . . . . . | + 0 ,3 |
| « Enfin la dissolution de HCl gaz dans l'excès d'alcool. . . . . . . | + 17 ,4 |
| Somme. . . . . . . . | + $15^{cal},6$ |

« La première réaction dégagerait donc + 12,3 de plus que la seconde; l'excès « étant dû principalement à la production du chlorhydrate d'alcool.

« C'est, en effet, la première réaction, c'est-à-dire la formation de l'éther acé- « tique, qui s'accomplit de préférence, sans donner lieu à aucun partage.

« De même, l'eau étant complètement exclue, comme il arrive dans la réaction « du chlorure acétique sur un excès d'alcool, il se forme de l'éther acétique et un « alcoolate, avec dégagement de + 19,3; tandis que la production de l'éther « chlorhydrique dégagerait + 7,1. La première réaction dégage donc en plus « + 12,2. C'est elle qui se produit d'une manière exclusive.

« Au lieu d'un excès d'alcool, soit un excès d'eau :

| | |
|---|---|
| « 1° Formation d'un équivalent d'éther acétique . . . . . . . | — 2,0 |
| « Dissolution de l'éther acétique dans l'eau . . . . . . . . . . | + 3,1 |
| « Dissolution de HCl gazeux dans l'eau. . . . . . . . . . . . | + 17,4 |
| | + 18,5 |

| | |
|---|---|
| « 2° Formation d'un équivalent d'éther chlorhydrique. . . | + 3,4 environ. |
| « Dissolution de cet éther dans l'eau.. . . . . . . . . . . . | + 2,0 — |
| « Dissolution de $C^4H^4O^4$ liquide, dans l'eau.. . . . . . . . . | + 0,4 — |
| | + 5,8 environ. |

« La première réaction dégage + 12,7 de plus que la seconde; l'excès étant « dû surtout à la production de l'hydrate chlorhydrique.

« Elle devra donc s'accomplir, du moins jusqu'à la limite fixée par les rapports « qui existent entre l'alcool et l'eau dans la liqueur.

« C'est aussi en raison de cette circonstance que le chlorure benzoïque, ajouté « à de l'eau renfermant un millième d'alcool, transforme cet alcool en éther ben- « zoïque, et non en éther chlorhydrique comme je l'ai reconnu. Ce sont là les cas « extrêmes; pour les proportions intermédiaires, les résultats seront analogues.

« Voilà ce qui arrive à froid. Mais à 100 degrés, et surtout à 200 degrés, les « chlorhydrates d'eau et d'alcool n'interviennent plus que faiblement, ou même « pas du tout, à cause de leur dissociation : ce qui explique la formation prépon- « dérante de l'éther chlorhydrique.

« L'explication du rôle auxiliaire de l'acide chlorhydrique dans l'éthérification « s'applique également à tout acide capable de dégager une grande quantité de « chaleur en formant soit des hydrates, soit des alcoolates composés dont la for- « mation est en général parallèle à celle des hydrates. Elle fournit dès lors une « explication du rôle bien connu de l'acide sulfurique dans l'éthérification.

« Tel doit être encore l'acide azotique : ce que j'ai trouvé conforme à l'expé- « rience, en distillant un mélange d'alcool et d'acide acétique, ce dernier préala- « blement additionné de quelques centièmes d'acide azotique pur. L'éther acétique « se forme en abondance, sans action oxydante bien marquée; du moins avant la « la fin de l'opération. Or la simple distillation, sans acide azotique ne forme que « très peu d'éther acétique.

« Le même genre d'explications montre pourquoi un mélange des acides sulfu- « rique et azotique forme des dérivés nitrés, et non des dérivés sulfuriques, en

« agissant sur les composés organiques. En effet, pour prendre un exemple, la « formation de l'acide benzinosulfurique

$$« \ C^{12}H^{6} + 2(SO^{4}H) = C^{12}H^{6}S^{2}O^{6} + H^{2}O^{2} \text{ dégage } + 14,4 - \alpha$$

« ($\alpha$ étant la chaleur de dissolution de l'acide benzinosulfurique dans l'eau, « quantité qui ne saurait dépasser quelques calories).

« Et celle de la nitrobenzine;

$$« \ C^{12}H^{6} + AzO^{6}H = C^{12}H^{5}AzO^{4} = H^{2}O^{2} \text{ dégage } + 56,6.$$

« L'écart de ces deux nombres, soit $+ 22,2 + \alpha$, est énorme, et il ne saurait « être compensé, soit par la différence des quantités de chaleur dégagées par « l'union de $H^2O^2$ avec l'excès d'acide nitrosulfurique, dans les deux expériences; « soit par la différence des chaleurs de dissolutions respectives de la nitrobenzine « et de l'acide benzinosulfurique, au sein même de la liqueur.

« La nécessité de la formation du dérivé nitré, de préférence au dérivé sulfurique, « est donc une conséquence des principes généraux de la thermochimie.

« Il en est de même de l'excès d'énergie manifesté par les acides minéraux « ordinaires, comparés aux acides carboniques; énergie en vertu de laquelle les « premiers donnent si souvent lieu à des réactions directes, dont les seconds ne « sont pas susceptibles, ou qu'ils manifestent seulement avec beaucoup plus de « lenteur et de difficulté. » (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 684 et suiv.)

L'étude des éthers formiques, due à MM. Berthelot et Ogier, confirme les résultats généraux énoncés à propos des éthers acétiques, et notamment la formation endothermique des éthers des acides organiques.

Quant aux éthers des hydracides, leur formation dégage plus de chaleur, le maximum étant offert par l'acide iodhydrique (M. Berthelot).

*Partage des alcools ou des acides dans les équilibres éthérés.* — A côté de la formation ou de la décomposition pure et simple des éthers, qui constituent par leur ensemble ce qu'on sait actuellement sur l'éthérification, il reste à considérer comment s'effectue le partage des alcools entre différents acides, ou inversement des acides en différents alcools.

Dans cet ordre d'idées, la science n'a guère à enregistrer que les expériences de M. Berthelot en 1854, celles de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, et celles de MM. Friedel et Crafts.

Elles portent surtout sur les alcools primaires. Il se produit, en somme, un déplacement plus ou moins marqué d'un alcool par un autre alcool, ou d'un acide par un autre acide, dans les éthers déjà formés. Mais la limite de l'éthérification totale ne varie pas sensiblement.

Elle est subordonnée principalement au rapport entre la somme des équivalents des divers acides organiques et la somme des équivalents des divers alcools primaires antagonistes, la quantité d'eau étant supposée constante (MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles).

De là découle la prédominance de la fonction chimique sur le résultat total, l'équilibre persistant quand un corps de même fonction se substitue en tout ou partie à un autre.

On trouvera, rassemblées à propos de l'alcool ordinaire, les principales conclusions de ces recherches remarquables où l'étude des équilibres, dans des systèmes restant homogènes, a été pour la première fois introduite dans la science.

**Rôle des acides auxiliaires.** — Un dernier ensemble expérimental et thermique se rattachant à l'étude de l'éthérification, est ce qui se rapporte au rôle des acides auxiliaires. On sait que beaucoup d'acides organiques comme l'acide acétique, l'acide benzoïque, etc., éthérisent lentement l'alcool quand ils n'ont pas le secours auxiliaire des acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Et cette observation curieuse est déjà fort ancienne, puisqu'on peut la faire remonter jusqu'à Thenard et même à Scheele; mais son explication date seulement des temps derniers : elle est due à M. Berthelot, et s'appuie sur un ensemble de données à la fois d'ordre chimique et d'ordre thermique.

*Expériences chimiques.* — Dans un mélange équimoléculaire d'alcool et d'acide acétique cristallisable, on fait dissoudre du gaz chlorhydrique de façon à constituer trois systèmes très différents par la quantité d'acide minéral tels que :

$$[\mathrm{I}] \quad C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 + \frac{1}{60}HCl$$

$$[\mathrm{II}] \quad C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 + \frac{1}{8}HCl$$

$$[\mathrm{III}] \quad C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 + \frac{2}{5}HCl$$

On place ensuite des échantillons des trois mélanges dans des conditions variées, mais identiques pour chaque triple expérience.

On fait ainsi varier la température (à froid, à $+100^\circ$, à $+200^\circ$) ou la durée de l'expérience (six heures, huit jours, un mois) et, chaque fois, on dose l'acide chlorhydrique libre, et la somme de l'acidité restée libre, d'où se déduit la quantité éthérifiée.

De cet ensemble expérimental voici les déductions tirées par M. Berthelot:

1° L'acide auxiliaire détermine une accélération très grande de l'éthérification, et d'autant plus grande que la proportion d'acide est plus forte.

Ce qui s'explique par la formation d'hydrates d'acide minéral qui éliminent du champ de la réaction éthérée une quantité d'eau d'autant plus grande qu'il y a plus d'acide.

2° Quant à la limite, elle change avec la température et la proportion d'acide chlorhydrique.

Une trace d'hydracide, à froid, élève à peine la limite (68,3 au lieu de 67). C'est le cas du système [I].

L'acide chlorhydrique ne s'éthérifie pas sensiblement à froid tant qu'il trouve de l'eau en quantité suffisante pour détruire sa tension (systèmes [I] et [II]).

Le système [III] ne trouvant pas assez d'eau, résultant de l'éthérification de l'acide acétique, pour détruire la tension de l'hydracide, il se forme un peu d'éther chlorhydrique dès la température ordinaire, et la limite s'élève un peu (dans la proportion de $\frac{1}{3}$ équivalent d'acide HCl, remplaçant $\frac{1}{3}$ $C^4H^4O^4$).

A + 100°, la limite ne varie pas sensiblement pour le système [I], ni même avec le système [II], bien qu'il se forme un peu d'éther chlorhydrique.

Avec le système [III], au contraire, il se forme beaucoup d'éther chlorhydrique et la limite est notablement élevée.

A + 200°, au contraire, la limite s'abaisse, et surtout pour le système [III], ce qui tient à la formation d'une quantité notable d'éther ordinaire.

En somme, à la température ordinaire, le partage n'a pas lieu entre les deux acides, tant qu'il se trouve assez d'eau pour détruire la tension de l'acide chlorhydrique, et toute l'éthérification porte sur l'acide acétique.

Si l'acide chlorhydrique dépasse la limite ci-dessus indiquée, il se forme de l'éther chlorhydrique résultant d'une double décomposition entre l'éther acétique et l'acide minéral. A chaud l'éthérification de l'acide minéral se développe de plus en plus, par suite de la dissociation des hydrates chlorhydriques formés à basse température.

Au lieu d'être engagé et retenu à l'état d'hydrate par un excès d'eau, l'acide minéral peut être fixé par un excédent d'alcool (voy. p. XXXVI).

C'est ainsi, par exemple, que l'alcool absolu en excès, traité par le chlorure acétique, donne uniquement de l'éther acétique et un chlorhydrate d'alcool. Les chiffres qui indiquent le dégagement de chaleur qui accompagne la formation des chlorhydrates d'alcool sont voisins de ceux qui correspondent aux hydrates.

Les deux ordres de composés sont donc comparables.

## De l'éthérification comme moyen de diagnose. Recherches de M. Menschutkin

Envisageons maintenant l'éthérification dans ses rapports avec la détermination de l'isomérie.

On sait que pour arriver à la connaissance approfondie des phénomènes de l'isomérie dans les composés organiques, la science possède un petit nombre de méthodes.

La première et la plus générale, celle de M. Dumas, consiste à étudier l'équation génératrice des corps isomères et des produits de leur dédoublement.

La méthode thermique, celle de M. Berthelot, qui ne le cède vraisemblablement pas à la précédente comme portée scientifique, n'a malheureusement pas encore été appliquée dans un nombre de cas suffisant pour permettre de généraliser les déductions. L'avenir nous permettra sans doute de tirer parti plus tard des lumières nouvelles et inattendues que promet la thermochimie.

D'autre part, la comparaison des constantes physiques donne lieu à des rapprochements qui ne sont pas sans valeur; toutefois leur détermination laisse trop souvent à désirer comme exactitude, et dès lors, les règles qu'on en peut tirer demeurent toujours un peu vagues.

Pour caractériser l'isomérie dans les alcools, une méthode a été proposée par

M. Menschutkin, qui a recherché les effets de l'isomérie sur la quantité de produit formé dans une réaction chimique toujours la même.

Cette réaction, examinée par lui tant au point de vue de la *rapidité* que de la *limite* qui s'établit dans l'équilibre chimique en question, est la formation des éthers composés, si remarquablement étudiée et approfondie déjà par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles en 1863, à propos de l'alcool ordinaire et des principaux homologues.

Depuis cette époque, nombre de questions nouvelles relatives à l'isomérie des alcools ont été introduites en chimie organique. Donner à ces problèmes récemment posés une solution ou moins approchée, tel est l'objectif des recherches dont nous allons parler.

Les expériences de M. Menschutkin se divisent en trois séries.

La première porte principalement sur la diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires, ces derniers, dans ce cas, se rapprochant beaucoup des phénols.

L'auteur s'occupe ensuite des alcools polyatomiques.

Enfin il envisage l'influence de la nature des acides, c'est-à-dire de l'isomérie des acides sur l'éthérification.

Cette dernière partie du travail trouvera mieux sa place à propos des acides. Nous en dirons seulement quelques mots.

Mais, dans le but de ne pas rompre l'unité de ces expériences curieuses, nous rapporterons à la fois ce qui a trait aux alcools monoatomiques, aux alcools polyatomiques et même aux phénols. Les comparaisons et les conclusions en deviendront d'autant plus faciles.

*Méthode.* — La méthode de M. Menschutkin, assez semblable au fond à celle de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, consiste à préparer un mélange équimoléculaire d'acide acétique et de l'alcool considéré.

Cette pesée doit être effectuée avec la plus grande exactitude, car l'excès d'un des composants a une grande influence sur les résultats numériques.

Le mélange une fois obtenu, on l'introduit dans de petits tubes scellés à la lampe, de manière à les remplir à moitié environ.

On chauffe dans un bain de glycérine, réglé à 154°-155° ; l'opération dure un temps variable.

La réaction terminée, on dose l'acide demeuré libre en brisant chaque petit tube dans un flacon bouché à l'émeri, où l'on a préalablement introduit 50 centimètres cubes d'alcool, on ajoute quelques gouttes d'acide rosolique et on titre au moyen de l'eau de baryte.

Pour l'intelligence de ce qui va suivre, il est nécessaire aussi de définir dès à présent ce que M. Menschutkin entend par vitesse initiale.

La *vitesse initiale* est donnée par la quantité, en centièmes, d'acide et d'alcool éthérifiés à la fin de la première heure à la température de + 154°.

Voici maintenant les résultats de M. Menschutkin.

## Alcools primaires

Les alcools employés devant être purs et complètement anhydres, le produit bouillant à point fixe était mis en présence de la baryte caustique, puis distillé. Un premier essai d'éthérification était pratiqué sur le liquide distillé, après quoi on soumettait l'alcool à une nouvelle digestion sur la baryte, suivie de distillation et d'éthérification subséquente. Si les résultats relatifs à l'éthérification étaient concordants, l'expérience était réputée concluante, sinon on reprenait une troisième fois, et, au besoin, une quatrième, les mêmes manipulations jusqu'à concordance entre les chiffres.

La limite pour l'éthérification a été prise au bout de 120 heures, afin d'être bien sûr qu'elle a été atteinte dans tous les cas.

Les chiffres ci-dessous représentent les moyennes de plusieurs opérations concordantes.

Les expériences ont porté, parmi les alcools primaires saturés et non saturés, sur les suivants.

I. *Alcools saturés.*

| | Vitessse initiale. | Limite de l'éthérification. |
|---|---|---|
| Alcool méthylique | 55,59 | 69,59 |
| Alcool éthylique | 46,95 | 66,57 |
| Alcool propylique | 46,92 | 66,85 |
| Alcool butylique normal | 46,85 | 67,30 |
| Alcool butylique de fermentation (isobutylique) | 44,36 | 67,78 |
| Alcool octylique normal | 46,57 | 72,34 |
| Alcool cétylique | » | 80,39 |

II. *Alcools non saturés.*

| | | |
|---|---|---|
| Alcool allylique | 35,72 | 59,41 |
| Alcool benzylique | 38,64 | 60,75 |
| Alcool cinnamique | 37,20 | » |

On voit, à première vue, que les alcools primaires se séparent en trois groupes.

1. Le premier groupe comprend l'alcool méthylique seul.

Vitesse initiale, 55,59 ; limite d'éthérification, 69,59.

L'alcool méthylique ou carbinol présente des propriétés en quelque sorte plus accentuées qu'aucun autre.

C'est, comme on l'a vu déjà, l'alcool type de la fonction, qui va s'atténuant peu à peu sous l'influence des substitutions successives.

2. Viennent ensuite les alcools primaires saturés.

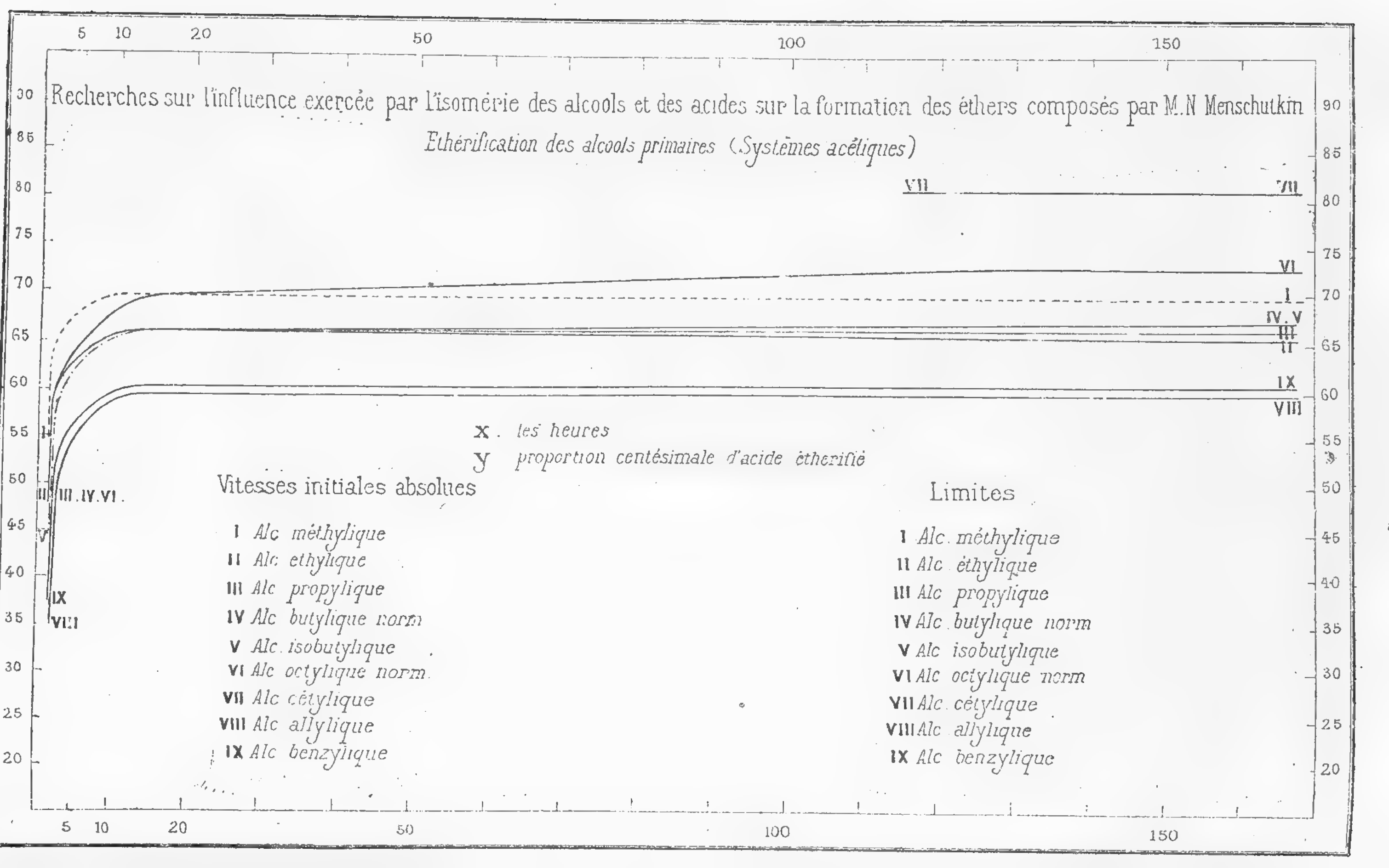
Vitesse initiale, 46 environ ; limite, 67 à 68.

3. Enfin les alcools non saturés.

Vitesse initiale, environ 37 ; limite, 60 à peu près.

Les alcools primaires normaux constituent un groupe assez homogène.
Il faut toutefois mettre à part l'alcool cétylique, pour lequel la limite d'éthérification s'élève d'une manière notable.

Afin de mettre en évidence les particularités relatives à l'éthérification par l'acide acétique des différents alcools primaires, nous reproduisons ci-après (p. LXXVIII), d'après M. Menschutkin, les courbes diverses des alcools dont il a été question plus haut.


Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés par M.N Menschutkin
Éthérification des alcools primaires (Systèmes acétiques)
X. les heures
Y proportion centésimale d'acide éthérifié
Vitesses initiales absolues
I Alc méthylique
II Alc ethylique
III Alc propylique
IV Alc butylique norm
V Alc. isobutylique
VI Alc octylique norm
VII Alc cétylique
VIII Alc allylique
IX Alc benzylique
Limites
I Alc. méthylique
II Alc éthylique
III Alc propylique
IV Alc. butylique norm
V Alc isobutylique
VI Alc octylique norm
VII Alc. cétylique
VIII Alc allylique
IX Alc benzylique

Sur l'axe des $x$ on a inscrit les heures, et sur l'axe des $y$ les quantités d'acide acétique éthérifié.

Ainsi qu'on le voit, on s'est arrêté à 168 heures environ.

D'autre part, on a évité de joindre les courbes avec l'origine des coordonnées, afin de rendre plus sensibles les différences de vitesses pendant la première heure. On a ainsi, en quelque sorte, les points où les courbes se séparent de la courbe commune.

Enfin, on a ponctué la courbe de l'alcool méthylique dans son entier, ce qui met en relief et la rapidité initiale de l'éthérification, et la netteté de la limite.

De plus on a ponctué de manière spéciale la partie de la courbe de l'alcool butylique de fermentation, qui fait ressortir et l'infériorité de vitesse initiale de cet alcool, et l'identité finale de la limite avec l'alcool butylique normal, dont la courbe devient identique à celle de l'alcool isobutylique à partir de l'endroit où finit la portion ponctuée.

En somme une portion unique de courbe commune à tous les alcools primaires représente la vitesse d'éthérification.

Les alcools saturés se séparent bientôt des alcools non saturés (allylique et benzylique), l'alcool butylique formant en quelque sorte la transition (V de la planche).

L'alcool méthylique se place en dehors des autres par la vitesse, il se sépare vers la deuxième heure (I).

L'alcool octylique (VI) se sépare vers la cinquième heure et s'élève vers une limite supérieure (qui, en général, paraît d'autant plus accentuée que la molécule de l'alcool est plus compliquée (voir VII-VII l'alcool cétylique).

Les autres alcools primaires saturés, auxquels est venu se joindre l'alcool butylique de fermentation (V), vers la dixième heure, ne se séparent plus guère qu'à partir de la vingt-cinquième heure, et encore la dernière portion de chaque courbe reste très voisine, et pour ainsi dire parallèle à celle des autres alcools primaires saturés.

Les alcools non saturés : alcool allylique (VIII) et alcool benzylique (IX) sont trop peu nombreux pour donner matière à une discussion circonstanciée. Toutefois la vitesse initiale et la limite finale de l'éthérification sont nettement inférieures à celles des alcools saturés, tout en restant très comparables entre elles. C'est-à-dire que le noyau benzénique de l'alcool benzylique n'imprime pas au composé une allure spéciale et capable de le séparer de l'alcool allylique par exemple.

En définitive, ces différentes valeurs pour les trois groupes les distinguent non seulement entre eux, mais surtout des alcools secondaires et tertiaires ainsi qu'on va maintenant l'établir.

## Éthérification des alcools secondaires (systèmes acétiques).

Sept alcools secondaires ont été soumis à un ensemble de recherches analogues à celles dont il a été question pour les alcools primaires.

Nous réunissons en un tableau comparatif les données numériques moyennes fournies par ces différents alcools.

### I. *Alcools secondaires saturés.*

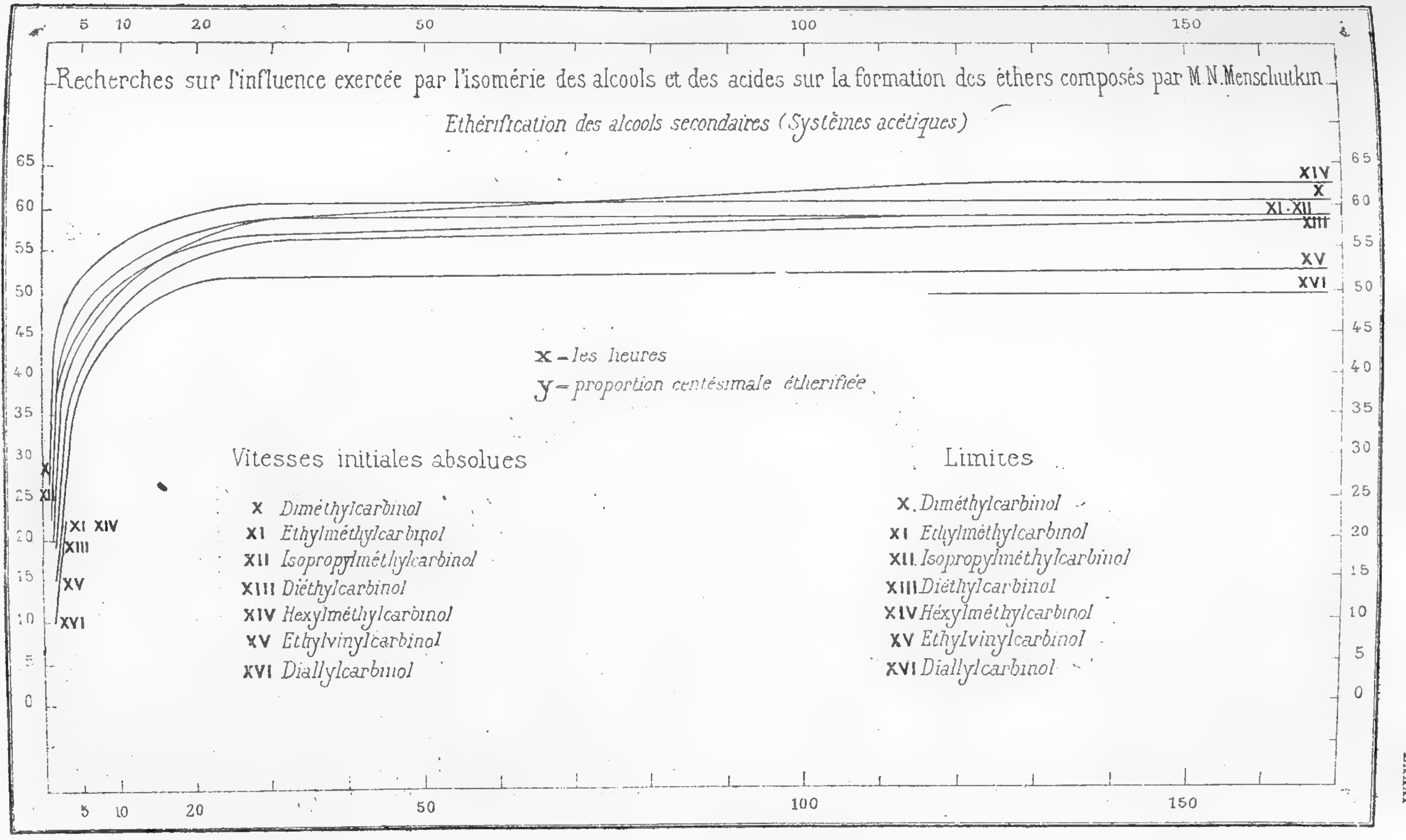
| | Vitesse initiale. | Limite de l'éthérification. |
|---|---|---|
| Alcool isopropylique (diméthylcarbinol). | 26,53 | 60,52 |
| — butylique secondaire (éthylméthylcarbinol). | 22,56 | 50,28 |
| Isopropylméthylcarbinol. | 18,95 | 59,31 |
| Diéthylcarbinol. | 16,93 | 58,66 |
| Hexylméthylcarbinol (alcool caprylique). | 21,19 | 62,03 |

### II. *Alcools secondaires non saturés*

| | | |
|---|---|---|
| Éthylvinylcarbinol. | 14,85 | 52,25 |
| Diallylcarbinol. | 10,31 | 50,12 |

On voit que ces chiffres sont tous inférieurs à ce que nous avons vu pour les alcools primaires, mais cet abaissement général mis à part, nous retrouvons les mêmes observations, les mêmes résultats, produits par des influences analogues.

Les alcools saturés se séparent d'abord des alcools non saturés.



Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés par M.N.Menschutkin.
Éthérification des alcools secondaires (Systèmes acétiques)
x – les heures
y – proportion centésimale éthérifiée
Vitesses initiales absolues
X Diméthylcarbinol
XI Éthylméthylcarbinol
XII Isopropylméthylcarbinol
XIII Diéthylcarbinol
XIV Hexylméthylcarbinol
XV Éthylvinylcarbinol
XVI Diallylcarbinol
Limites
X. Diméthylcarbinol
XI Éthylméthylcarbinol
XII. Isopropylméthylcarbinol
XIII Diéthylcarbinol
XIV Héxylméthylcarbinol
XV Éthylvinylcarbinol
XVI Diallylcarbinol

La planche II, dont les courbes ont été tracées d'après les mêmes règles que celles de la planche I (c'est-à-dire les heures inscrites sur la ligne des $x$, les quantités centésimales d'acide éthérifié sur la ligne des $y$), montre en premier lieu la séparation des deux groupes.

Les alcools secondaires non saturés, éthylvinylcarbinol (XV) et diallylcarbinol (XVI) se placent au-dessous des alcools saturés, tant par la vitesse initiale que par la limite d'éthérification.

Parmi les alcools saturés, le diméthylcarbinol présente la plus grande vitesse initiale, tandis que la plus haute limite d'éthérification est atteinte par l'alcool caprylique (XIV), c'est-à-dire par l'alcool dont la molécule est la plus élevée.

En tout cas, on peut conclure que, des alcools primaires saturés aux alcools secondaires également saturés, la limite d'éthérification s'abaisse encore de 7 à 8 pour 100.

La même différence existe à cet égard entre les alcools primaires non saturés et les alcools secondaires également non saturés, autant du moins qu'il est permis de conclure sur un si petit nombre d'exemples.

Nous verrons plus loin le parti que l'on tire de ces déterminations pour la diagnose des alcools.

**Alcools tertiaires (systèmes acétiques).**

L'éthérification acétique des alcools tertiaires a été étudiée dans les mêmes conditions que celle des alcools primaires et secondaires, et toujours à la température de 155°.

Au courant de ces recherches, M. Menschutkin a constaté un nouveau caractère distinctif des alcools tertiaires. Ces alcools en effet sont sans action sur la baryte, tandis que les alcools primaires et les alcools secondaires fournissent des combinaisons, pour la plupart cristallisées.

L'alcool étudié de préférence, et choisi comme type, est le triméthylcarbinol de M. Boutlerow.

Dans la plupart des cas, il y a décomposition de l'éther produit ; tout d'abord formation de carbures d'hydrogène et production de pressions notables à l'intérieur des tubes, qu'on a soin, dès lors, de choisir assez résistants.

Cette circonstance montre qu'il convient de faire des réserves sur les valeurs des limites d'éthérification, notamment à la température de 155°.

Il y a, en effet, un abaissement considérable qui doit être rapporté à la décomposition secondaire de l'éther, mais il est difficile d'évaluer exactement l'influence de cette décomposition sur la limite cherchée. L'eau formée agit aussi dans le même sens.

En opérant à + 100° et non à + 155°, la limite s'élève déjà beaucoup, elle atteint et dépasse 12 pour 100, bien qu'il se forme encore de l'isobutylène.

Dans tous les cas, on ne peut faire de comparaison que sur les vitesses initiales,

et il devient inutile de représenter l'ensemble du résultat par des courbes, puisque les limites restent, en définitive, inconnues.

On sait seulement que ces limites sont basses et notablement inférieures à ce que nous avons vu pour les alcools secondaires.

| | Vitesse initiale. |
|---|---|
| I. *Alcools tertiaires saturés.* | |
| Triméthylcarbinol (butylique tertiaire) | 1,5 |
| Éthyldiméthylcarbinol | 0,81 |
| Diéthylméthylcarbinol | 1,04 |
| Propyldiméthylcarbinol | 2,15 |
| Isopropyldiméthylcarbinol | 0,86 |
| II. *Alcools tertiaires non saturés.* | |
| Allyldiméthylcarbinol | 3,08 |
| Allyldiéthylcarbinol | très faible |
| Allyldipropylcarbinol | id. |
| Diallylméthylcarbinol | id. |
| Diallylpropylcarbinol | id. |

Les alcools tertiaires saturés ou non saturés ne se distinguent donc pas dans les conditions expérimentales ci-dessus.

La vitesse initiale est très faible et la limite d'éthérification très peu élevée, mais, ainsi que nous l'avons dit, elle n'est pas encore suffisamment déterminée à l'heure actuelle.

Toutefois la stabilité de l'éther acétique formé paraît plus grande dans la série non saturée.

## PHÉNOLS (SYSTÈMES ACÉTIQUES).

L'étude de l'éthérification acétique des phénols a donné à M. Menschutkin des résultats qui le conduisent à rapprocher les phénols des alcools tertiaires.

Les phénols se distingueraient simplement par leur stabilité, et par celle de leurs éthers acétiques, ce qui se traduit par des limites d'éthérification un peu supérieures à celles des alcools tertiaires. Nous avons dit plus haut que la structure explique les différences fonctionnelles des deux classes de corps (voy. p. XIX).

La méthode expérimentale, bien entendu, est toujours la même que pour les alcools primaires, secondaires ou tertiaires, et la température 155°.

En somme, les données numériques se rapprochent beaucoup de celles des alcools tertiaires, surtout quant à la vitesse initiale.

Les limites d'éthérification, voisines de 8 ou 9 pour 100 en moyenne, ainsi que l'avait vu M. Berthelot, s'écartent notablement des limites d'éthérification des alcools primaires et même secondaires.

Voici les chiffres de M. Menschutkin :

| | Vitesse initiale. | Limite de l'éthérification. |
|---|---|---|
| Phénol. . . . . . . . . . . . . . | 1,45 | 8,64 |
| Paracrésol. . . . . . . . . . . . | 1,40 | 9,56 |
| Thymol. . . . . . . . . . . . . . | 0,52 | 9,46 |
| α-Naphtol. . . . . . . . . . . . | » | 6,16 |

Les systèmes acétiques des phénols restent homogènes ; aucun signe de décomposition n'a été observé.

L'éthérification paraît donc normale, à l'inverse de ce qu'on a vu pour les alcools tertiaires.

### Conclusions.

En résumé, l'éthérification des alcools monoatomiques (systèmes acétiques) montre la grande influence qu'exerce la nature *primaire, secondaire* ou *tertiaire* de l'alcool sur la vitesse ainsi que sur la limite de la réaction. C'est donc un moyen précieux pour la diagnose.

Maintenant, ajoute M. Menschutkin :

« Étant donné un alcool primaire, secondaire ou tertiaire, la vitesse et la limite de son éthérification dépendent encore des conditions suivantes.

« 1. — *Influence de l'isomérie du radical hydrocarboné.*

« Le nombre des alcools primaires, secondaires ou tertiaires dépend de l'isomériés de leurs radicaux hydrocarbonés.

« L'influence de l'isomérie de ces derniers sur les alcools de même nature agit plutôt sur la vitesse que sur la limite de l'éthérification.

« Dans l'un et l'autre cas, son influence est petite pour les alcools étudiés.

« L'éthérification des acides isomères montre que cette influence peut devenir très grande. (Voir plus loin.)

« 2. — *Influence de la composition de l'alcool.*

« Les alcools non saturés, tant primaires que secondaires et tertiaires, toutes choses égales d'ailleurs, présentent des vitesses moindres et des limites d'éthérification plus faibles que celles des alcools saturés de même teneur en carbone.

« 3. — Enfin, dans les séries d'alcools de même composition, de même nature et de structure chimique analogue, sauf quelques exceptions, *les vitesses ainsi que les limites de l'éthérification sont proportionnelles aux poids moléculaires* et deviennent plus grandes avec l'augmentation de ces derniers. »

## ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

### Glycols.

Ce n'est guère que sur les glycols qu'il est possible d'établir certaines comparaisons au sujet de l'isomérie et de son influence sur l'éthérification des alcools polyatomiques.

Les expériences de M. Menschutkin ont porté sur une dizaine de glycols appartenant à diverses catégories (phénols compris) :

| | |
|---|---|
| Glycol éthylénique. . . . . . . . . . | Glycol primaire |
| Glycol triméthylénique. . . . . . . . | — — |
| Glycol propylénique de M. Wurtz. . . | Glycol primaire-secondaire |
| Glycol pseudobutylénique. . . . . . | Glycol secondaire |
| Pinacone. . . . . . . . . . . . . . . | Glycol tertiaire |
| Résorcine. . . . . . . . . . . . . . . | Phénol diatomique, |

Le parallélisme n'offre d'intérêt que pour les combinaisons neutres, il n'est donc ici question que des systèmes formés d'une molécule de glycol et de deux molécules d'acide acétique.

On constate dans ces conditions que l'éthérification des glycols présente une complète analogie avec ce que nous avons vu pour les alcools monoatomiques.

L'isomérie influence à la fois la vitesse et la limite de l'éthérification.

Les glycols primaires ont les vitesses initiales les plus grandes ainsi que les limites les plus élevées.

Les glycols secondaires viennent ensuite et, enfin, les glycols tertiaires.

Quant aux glycols primaires-secondaires, etc., ou intermédiaires, ils occupent aussi une place intermédiaire entre celles des trois catégories dont il vient d'être question.

C'est du reste ce qui ressort avec évidence des nombres ci-dessous :

| | | Vitesses initiales. | Limites. |
|---|---|---|---|
| Glycols primaires. . . . . . | Glycol éthylénique | 42,95 | 55,86 |
| | — triméthylénique | 49,29 | 60,07 |
| Glycol primaire-secondaire. | Glycol propylénique | 36,43 | 50,83 |
| Glycol secondaire. . . . . . | Glycol pseudobutylénique | 17,79 | 32,79 |
| Glycol tertiaire . . . . . . | Pinacone | 2,58 | 5,85 |
| Phénol. . . . . . . . . . . . | Résorcine | » | 7,08 |

On voit qu'en somme les différences sont au moins aussi marquées que pour les alcools monoatomiques.

Aussi M. Menschutkin est-il porté à admettre que chaque groupement primaire apporte son influence individuelle sur la vitesse, comme sur la limite d'éthérification pour les alcools polyatomiques.

### Alcools triatomiques, tétratomiques, hexatomiques.

Ce que l'on sait de l'éthérification des alcools polyatomiques, autres que les glycols, est dû, pour la plus grande partie, aux travaux de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

Il s'agit principalement de la glycérine, de l'érythrite et de la mannite.

1. Quand on éthérifie les alcools polyatomiques par un nombre de molécules acétiques égal au nombre d'atomicités de l'alcool, on se place dans les conditions les plus favorables pour les comparaisons d'ordre général. M. Menschutkin, à cet égard, rapproche les chiffres suivants :

| | Nombre de molécules d'acide acétique. | Vitesses absolues. | Vitesses relatives. | Limites. |
|---|---|---|---|---|
| Alcool ordinaire. . . . . | 1 | 46,81 | 70,51 | 66,57 |
| Glycol éthylénique. . . . | 2 | 43, 6 | 79,58 | 53,94 |
| Glycérine. . . . . . . . . | 3 | 36,26 | 78,82 | 46,00 |
| Érythrite. . . . . . . . . | 4 | 24,91 | 62,16 | 40,07 |
| Mannite. . . . . . . . . . | 6 | 20,56 | 77,80 | 26,42 |

On voit que la limite s'abaisse à mesure que le nombre des atomicités augmente.

D'après M. Menstchutkin, cette diminution de l'aptitude à former des éthers saturés n'est pas imputable à la variation dans la fonction elle-même (alcoolicité primaire, secondaire ou tertiaire), elle serait la conséquence directe de l'accumulation de la fonction alcoolique primaire dans les alcools multivalents, en sorte que, pour les alcools hexatomiques par exemple, on toucherait à un ensemble d'éthers décomposables par l'eau ; ainsi qu'il doit en être, d'ailleurs, pour beaucoup de glucosides ou composés naturels analogues.

2. Prenons maintenant une molécule d'acide acétique et une molécule d'alcool polyatomique.

Ici on remarque une coïncidence signalée par M. Berthelot.

Tous les alcools polyatomiques présentent, dans ces conditions, une limite très voisine de 70 pour 100, et l'on sait que cet énoncé peut s'étendre même aux alcools monoatomiques (alcool méthylique 69,59 pour 100), à la condition de s'en tenir aux alcools primaires.

Mais on peut également observer qu'à cet égard même les alcools polyatomiques présentent en réalité une limite inférieure aux alcools monoatomiques normaux, puisque chacun d'eux représente trois, quatre ou six molécules d'alcool monoatomique, et que, dans ce cas, la limite s'élève notablement.

Passons maintenant à des systèmes contenant une molécule d'alcool polyatomique avec deux, trois, quatre et six molécules d'acide acétique.

| | NOMBRE DE MOLÉCULES D'ACIDE ACÉTIQUE. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | 4 | 6 |
| Glycol. . . . . . . | 53.72 | 43.49 | 36.80 | 25.00 |
| Glycérine . . . . . | 55.54 | 46.60 | 39.73 | 31.12 |
| Érythrite . . . . . | 56.00 | » | 40.07 | 31.24 |
| Mannite . . . . . . | » | » | 38.47 | 26.42 |

Dans cette comparaison des limites, on voit ressortir un fait important, à savoir que les molécules successives d'acide acétique ont une action très différente.

Loin d'être uniforme, elle diminue notablement jusqu'à la mannite, où l'on voit d'ailleurs la limite s'abaisser à 26,42 pour 100.

Évidemment la complication des phénomènes est tellement grande qu'il est actuellement impossible de discuter à fond la part qui revient à chacun.

Il suffira de faire remarquer, entre autres considérations, qu'à partir des premières molécules acétiques éthérifiées, il peut se produire non pas seulement des éthers neutres, mais des composés très différents, acides ou éthers à fonctions mixtes, dont l'action ultérieure sur les autres molécules acides peut différer beaucoup de ce qu'on voit avec les alcools monoatomiques, par exemple, qui ne donnent que des éthers neutres.

Il convient donc d'en rester là pour les généralités de cet ordre.

### INFLUENCE DE L'ISOMÉRIE DES ACIDES SUR LA FORMATION DES ÉTHERS COMPOSÉS.

Pour terminer le résumé des travaux de M. Menschutkin sur l'éthérification, il est indispensable de dire deux mots de ses résultats relatifs à l'influence de l'isomérie des acides sur l'éthérification.

Les expériences ont été faites sur des *systèmes isobutyliques* à acides variés.

Le choix de l'alcool isobutylique était déterminé par la facilité avec laquelle on le purifie, et surtout par sa molécule déjà élevée, en même temps que par sa solubilité notable dans l'eau, qui permet au système de rester homogène pendant toute la durée des expériences.

La méthode, était du reste, la même que celle dont nous avons parlé pour l'éthérification des alcools.

Les résultats sont groupés en deux paragraphes :

### § I. — **Éthérification des acides monobasiques de la série saturée.**

L'isomérie dans ces acides reconnaît pour cause, comme dans les alcools, les isoméries des carbures générateurs; aussi M. Menschutkin les divise en acides primaires, secondaires et tertiaires.

Vitesse de l'éthérification des systèmes isobutyliques à 155° :

A. *Acides primaires.*

| | Vitesse. | |
|---|---|---|
| | Absolue. | Relative. |
| Acide formique. . . . . . . . . . | 61,69 | 96,04 |
| Acide acétique. . . . . . . . . . | 44,36 | 65,38 |
| Acide propionique. . . . . . . . . | 41,18 | 59,94 |
| Acide butyrique normal. . . . . . | 33,25 | 47,82 |
| Acide caproïque normal. . . . . . | 33,08 | 47,38 |
| Acide caprylique normal. . . . . | 30,86 | 43,26 |

B. *Acides secondaires.*

| | | |
|---|---|---|
| Acide isobutyrique. . . . . . . . | 29,03 | 41,76 |
| Acide méthyléthylacétique. . . . | 21,50 | 29,16 |

C. *Acides tertiaires.*

| | | |
|---|---|---|
| Acide triméthylacétique. . . . . . | 8,28 | 11,39 |
| Acide diméthyléthylacétique . . . | 3,45 | 4,55 |
| Acide heptylique. . . . . . . . . | 0,45 | » |
| Acide décylique . . . . . . . . . | 0,49 | » |

Ces résultats parlent d'eux-mêmes, d'ailleurs, et leur discussion nous entraînerait un peu en dehors du cadre des alcools.

Elle se rencontrera plus naturellement à propos des ACIDES.

Disons seulement que la différence est moins prononcée à l'égard des limites, qui toutes sont comprises entre 64 et 74 pour 100.

Les acides primaires arrivent rapidement à la limite.

Les acides secondaires y arrivent moins vite, et les acides tertiaires plus lentement encore.

D'autre part, pour les diverses séries d'acides primaires, secondaires ou tertiaires, les vitesses, absolues et relatives, diminuent avec l'augmentation du poids moléculaire de l'acide.

Inversement, la limite d'éthérification tend à s'élever en même temps que les poids moléculaires.

Quant aux acides monobasiques non saturés, nous ne relèverons pas les résultats, nous bornant à inscrire ici que les conclusions auxquelles ils conduisent, sont absolument les mêmes que pour les acides monobasiques saturés (M. Menschutkin).

M. Menschutkin a de plus étudié l'influence de l'isomérie des acides sur l'éthérification.

Il a opéré sur un seul alcool, l'alcool butylique, en faisant varier les acides, mais ce genre de recherches se rapporte à la fonction acide, plutôt qu'à la fonction alcool. (Voy. ÉTHÉRIFICATION DES ACIDES.)

## CLASSIFICATION DES ALCOOLS

Chaque famille de carbures, ou plus exactement chaque type de structure dans les carbures d'hydrogène qui donnent naissance aux alcools, doit imprimer à ces derniers un cachet d'ensemble qui en fait une catégorie spéciale.

C'est ainsi que l'on distingue successivement les uns des autres les alcools forméniques dérivés des carbures saturés, les alcools acétyléniques, les alcools camphéniques, les alcools aromatiques, etc., dans la série grasse.

Les phénols mono ou polybenzéniques, les naphtols, les mésitylénols, les anthrols, dans la série aromatique.

Nous avons eu occasion précédemment de poser les bases d'une classification méthodique tenant compte de ces différences primordiales de constitution; chaque classe se subdivisant ensuite par la nature et la multiplicité de la fonction alcoolique.

En se basant sur la nature de la fonction, on arrive à partager les alcools en cinq grandes classes.

Première classe. — Alcools primaires, ou alcools proprement dits.

Deuxième classe. — Alcools secondaires.

Troisième classe. — Alcools tertiaires.

Quatrième classe. — Phénols.

Cinquième classe. — Alcools à fonction mixte.

Mais nous avons dit aussi que, dans la plupart des cas, on n'est pas encore arrivé à préciser la nature de chacune des fonctions alcooliques, dès qu'elles se superposent dans un même corps.

Et d'autre part, dès qu'il s'agit de constitution, nous savons qu'il convient de montrer la plus grande réserve.

La classification normale, établie sur les principes que nous venons de rappeler, ne pouvant s'appliquer encore couramment, il faut recourir à des données plus empiriques et le mieux est, par conséquent, de s'en tenir, dans la pratique, à la notion purement fonctionnelle, et d'adopter comme subdivisions les différences en teneur d'hydrogène.

La question de saturation est, de la sorte, mise au second plan, d'abord parce qu'elle touche à la constitution en elle-même, puisque certains corps comme les alcools aromatiques fonctionnent absolument comme les carbinols forméniques saturés, bien que fort incomplets quant à l'hydrogène.

Ainsi comprise, la classification s'appuiera donc en premier lieu sur les différences qui se présentent dans la nature même de la fonction alcoolique ou phénolique, et en second lieu sur l'unité ou la multiplicité de la fonction.

Dans chaque classe on subdivise ensuite en *ordres*, par rang d'atomicité, c'est-à-dire d'après le nombre de fonctions alcooliques que présente chaque composé auquel on applique en conséquence un qualificatif qui précise cette particularité, on a donc ou l'on peut avoir dans chaque classe :

Alcools monoatomiques
— diatomiques
— triatomiques
— tétratomiques
— pentatomiques
— hexatomiques.

Comme nomenclature, on se sert indifféremment des termes atomicité ou valence, on dira donc alcools monoatomiques ou monovalents, alcools polyatomiques ou polyvalents, multivalents, et ainsi de suite.

L'application des règles ci-dessus nous offrira encore quelques difficultés, attendu que le cadre tel qu'il vient d'être tracé suppose connues non seulement l'atomicité de

l'alcool considéré, ce qui est relativement facile, mais aussi la nature primaire, secondaire, tertiaire ou encore phénolique, ce qu'il est déjà fort difficile ou même impossible de déterminer avec précision, surtout pour les alcools plurivalents.

D'autre part, l'étude des alcools secondaires ou tertiaires perdrait évidemment de son intérêt si l'on venait à les éloigner de leurs isomères les alcools primaires ou alcools proprement dits.

En résumé, nous trouverons plus d'avantage à diviser tout d'abord les alcools en deux grandes classes : les ALCOOLS ORDINAIRES, ou encore ALCOOLS VRAIS, qui se rattachent aux carbures de la série grasse ; et les PHÉNOLS qui dérivent des carbures aromatiques, c'est-à-dire dont la fonction alcoolique est liée à un ou plusieurs noyaux benzéniques.

Puis dans les ALCOOLS A FONCTION MIXTE nous placerons les composés, dérivés d'alcools polyatomiques dans lesquels se trouvent juxtaposées des fonctions distinctes de la fonction alcoolique.

Pour terminer la subdivision, on fait appel aux différences dans la proportion de l'hydrogène par rapport au carbone.

Ayant appelé *saturés* les alcools qui dérivent des carbures forméniques (saturés eux-mêmes) par substitution de ($H^2O^2$) à ($H^2$), les alcools qui dérivent de carbures autres que les forméniques contiennent nécessairement moins d'hydrogène ; ils appartiennent par conséquent aux *alcools non saturés* d'hydrogène. Mais il est facile de voir à l'instant même que ces alcools non saturés, dits encore incomplets (toujours par rapport à l'hydrogène), peuvent l'être d'une manière fort différente.

De là des subdivisions sur la signification desquelles on s'est expliqué déjà plus haut.

Tel est le principe de la classification générale des alcools. Elle peut se résumer dans le tableau suivant, où la nature primaire, secondaire ou tertiaire, de l'alcool, figure simplement comme moyen de distinguer les différents isomères dans un même groupe.

## I. ALCOOLS PROPREMENT DITS OU CARBINOLS

### ALCOOLS MONOATOMIQUES $C^{2n}H^{2p}O^{2}$

(Monoalcools)

| | | |
|---|---|---|
| 1. Alcools ordinaires ou *saturés* . . . . . . . . . | | Primaires<br>Secondaires<br>Tertiaires |
| 2. Alcools *non saturés* : | Acétyléniques . . . . . .<br>— Camphéniques . . . . . .<br>— Benzéniques . . . . . . .<br>— Cinnaméniques. . . . . . | Primaires<br>Secondaires<br>Tertiaires |

### ALCOOLS DIATOMIQUES $C^{2n}H^{2p}O^4$

(Glycols ou Dialcools)

| | |
|---|---|
| 1. Saturés . . . . . . . . . . | Primaires |
| | Secondaires |
| 2. Non saturés. . . . . . . . | Tertiaires |

### ALCOOLS TRIATOMIQUES $C^{2n}H^{2p}O^6$

(Trialcools ou Glycérines)

| | |
|---|---|
| 1. Saturés. . . . . . . . . . | Primaires |
| | Secondaires |
| 2. Non saturés. . . . . . . . | Tertiaires |

### ALCOOLS TÉTRATOMIQUES $C^{2n}H^{2p}O^8$

(Tétralcools ou Érythrols)

| | |
|---|---|
| 1. Saturés. . . . . . . . . . | Primaires |
| | Secondaires |
| 2. Non saturés. . . . . . . . | Tertiaires |

### ALCOOLS PENTATOMIQUES $C^{20}H^{2p}O^{10}$

(Pentalcools)

| | |
|---|---|
| 1. Saturés. . . . . . . . . . | Primaires |
| | Secondaires |
| 2. Non saturés. . . . . . . . | Tertiaires |

### ALCOOLS HEXATOMIQUES $C^{2o}H^{2p}O^{12}$

(Hexalcools)

| | |
|---|---|
| 1 Saturés. . . . . . . . . . . | Primaires |
| | Secondaires |
| 2. Non saturés. . . . . . . . | Tertiaires |

On ne connaît pas d'alcools dont l'atomicité soit supérieure à six.

## II. PHÉNOLS

De même la classe des phénols se répartira en ordres, d'après leur atomicité.

PHÉNOLS MONOATOMIQUES
— DIATOMIQUES
— TRIATOMIQUES
— TÉTRATOMIQUES
— PENTATOMIQUES
— HEXATOMIQUES

Chacun des ordres précédents pouvant se subdiviser en familles suivant que les carbures sont :

Monobenzéniques
Polybenzéniques
Naphtaléniques
Anthracéniques
Mésityléniques

Etc.

## III. ALCOOLS A FONCTION MIXTE

Dans la classe des alcools à fonction mixte, nous mettons en avant d'abord le nombre et ensuite la nature des fonctions superposées :

1° Alcools à fonction double :
- ALCOOLS-PHÉNOLS : Alcool mono, di, triatomique, etc., en même temps que phénol mono, di, triatomique.
- ALCOOLS-ÉTHERS (ou phénols-éthers) d'atomicité alcoolique variable.
- ALCOOLS-ALDÉHYDES
- ALCOOLS-ACIDES
- ALCOOLS-ALCALIS, ETC.

2° Alcools à fonction multiple triple, quadruple, etc. :
- ALCOOLS-ÉTHERS-ACIDES
- ALCOOLS-ÉTHERS-ALDÉHYDES
- ALCOOLS-ALDÉHYDES-ACIDES
- ALCOOLS-ÉTHERS-ALDÉHYDES-ACIDES, ETC.

Et ainsi de suite, jusqu'à ceux dont la fonction, autre que la fonction alcoolique, reste *indéterminée*.

Ces divisions en trois *grandes classes* correspondent à la répartition générale adoptée dans la description des alcools. Désormais nous les envisagerons dans cet ordre.

Nous passons maintenant à l'étude de chacun des groupes ainsi formés.

# CARBINOLS.

## GROUPE DES MONOATOMIQUES.

Les généralités qui précèdent s'appliquent, pour la plupart, aux alcools monoatomiques, à propos desquels ont été découvertes les principales caractéristiques de la fonction alcool.

Nous avons vu également ce qui a trait à l'isomérie, à la diagnose, à l'éthérification et à la classification des alcools, en visant plus particulièrement les monoatomiques.

Nous aurons donc fort peu de chose à dire ici pour compléter les généralités relatives à ce groupe important, dont nous donnons ci-dessous la liste divisée en familles conformément aux règles énoncées plus haut.

Quant à la synonymie et aux formules développées atomiques ou autres, elles sont renvoyées à la description, où on les trouvera en tête de l'histoire de chaque corps

## LISTE DES ALCOOLS MONOATOMIQUES

### ALCOOLS FORMÉNIQUES $C^{2n}H^{2n} + {}^{2}O^{2}$.

**Alcool méthylique** (Taylor. 1812).
**Alcool ordinaire** (ou éthylique).

#### Alcools propyliques

Alcool propylique *normal* (M. Chancel. 1853).
Alcool propylique *secondaire* (M. Berthelot. 1855).

#### Alcools butyliques

*Primaires.* { Alcool butylique *normal* (MM. Lieben et Rossi).
Alcool butylique de fermentation (Wurtz. 1854). }
Alcool butylique *secondaire* (M. de Luynes).
Alcool butylique *tertiaire* (M. Boutlerow. 1867).

**Alcools amyliques**

| | |
|---|---|
| *Primaires.* | Alcool amylique *normal* (MM. Lieben et Rossi).<br>Alcools amyliques actifs (M. Lebel).<br>Alcool amylique inactif. |
| *Secondaires.* | Méthylpropylcarbinol (Wurtz).<br>Diéthylcarbinol (MM. Wagner et Saytzeff).<br>Méthylisopropylcarbinol (M. Munch). |
| *Tertiaire.* | Alcool amylique *tertiaire* (MM. Berthelot, Wischnegadsky). |

**Alcools hexyliques**

| | |
|---|---|
| *Primaires.* | Alcool hexylique *primaire* (M. Faget. 1853).<br>Alcool hexylique *primaire* (M. Silva). |
| *Secondaires.* | Méthylbutylcarbinol (MM. Erlenmeyer et Wanklyn).<br>Éthylpropylcarbinol.<br>Alcool pinacolique (MM. Friedel et Silva).<br>Alcool isohexylique (M. Le Bel). |
| *Tertiaires.* | Diéthylméthylcarbinol (M. Boutlerow).<br>Diméthylpropylcarbinol (M. Boutlerow).<br>Diméthylisopropylcarbinol (MM. Prianitschnikoff et Nachepetian). |

**Alcools heptyliques**

| | |
|---|---|
| *Primaire.* | Alcool heptylique *primaire* (M. Faget. 1862). |
| *Secondaires.* | Amylméthylcarbinol (M. Schorlemmer. 1872).<br>Isoamylméthylcarbinol (M. Rohn).<br>Dipropylcarbinol.<br>Diisopropylcarbinol (M. R. Munde). |
| *Tertiaires.* | Triéthylcarbinol (MM. Prianitschnikoff et Nachepetian).<br>Diméthylisobuthylcarbinol (M. Pawlow).<br>Pentaméthyléthol (M. Boutlerow). |

**Alcools octyliques**

| | |
|---|---|
| *Primaire.* | Alcool octylique *primaire* (M. Zincke). |
| *Secondaires.* | Alcool caprylique (M. Bouis. 1885).<br>Alcool octylique *secondaire* (M. de Clermont).<br>Triéthyléthol (M. Winogradoff).<br>Isodibutol (?) (M. Boutlerow). |
| *Tertiaire.* | Propyldiéthylcarbinol (M. Boutlerow). |

**Alcools nonyliques.**
**Alcool pélargylique** (MM. Pelouze et Cahours).
**Alcools décyliques.** Alcool décylique *primaire* (M. Krafft. 1883).
Alcools décyliques *secondaires* (M. Borodin. 1864).
Alcool décylique *tertiaire* (M. Annitow. 1872).
**Alcools undécyliques.** Alcool undécylique *secondaire* (Gerhardt).
**Alcool duodécylique** *primaire* (M. Kafft).
**Alcool tétradécylique** *primaire* (M. Krafft).
**Alcools hexadécyliques.**
**Alcool éthalique** (hexadécylique *primaire* (M. Chevreul. 1823).
**Alcool octodécylique** *primaire* (M. Krafft).
**Alcool cérotique** (M. Brodie. 1848).
**Alcool mélissique** (M. Brodie. 1849).
Alcool $C^{68}H^{70}O^2$ (?) (M. Schalfejeff).

## ALCOOLS $C^{2n}H^{2n}O^2$ (ACÉTYLÉNIQUES).

Alcool acétylique $C^4H^4O^2$ (M. Berthelot. 1860).
Alcool allylique $C^6H^6O^2$ (MM. Cahours et Hofmann).
Hydrate d'isoprène $C^{10}H^{10}O^2$ (M. G. Bouchardat).
Éthylvinylcarbinol $C^{10}H^{10}O^2$ (M. Wagner).
Alcool $C^{12}H^{12}O^2$ (M. Destrem. 1882).
Alcool mentholique $C^{20}H^{20}O^2$ (Dumas).

## ALCOOLS CAMPHÉNIQUES $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Alcool propargylique $C^6H^4O^2$ (M. Henry).
Diallylcarbinol $C^{14}H^{12}O^2$ (M. Saytzeff).
Alcool campholique $C^{20}H^{18}O^2$ (M. Pelouze. 1841).

## ALCOOLS AROMATIQUES

**Alcools benzéniques** $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.
Alcool benzylique $C^{14}H^8O^2$ (M. Cannizzaro. 1853) et ses dérivés par substitution.
*Alcools tollyliques* $C^{16}H^{10}O^2$.
Alcool paratolylique (M. Cannizzaro. 1862).
Alcools orthotolylique et métatolylique (M. Colson. 1885).
Alcool phényléthylique primaire.
Alcool styrolylique (M. Berthelot. 1868).
*Alcools phénylpropyliques* $C^{18}H^{12}O^2$.
*Alcools* $C^{20}H^{14}O^2$.
Alcool sycocérylique $C^{36}H^{20}O^2$ (MM. Warren de la Rue et Muller).
Alcool ilicique $C^{50}H^{44}O^2$ (J. Personne).

**Alcools cinnaméniques** $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.
Alcool cinnamylique $C^{18}H^{10}O^2$ (M. E. Simon).
Alcool cholestérique $C^{52}H^{44}O^2$ (M. Conradi. 1775).
Isocholestérine.
Paracholestérine.

## ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^2$.

Diphénylcarbinol $C^{26}H^{12}O^2$.
Hydrate de toluylène $C^{28}H^{14}O^2$.
Diméthylbenzhydrol $C^{30}H^{16}O^2$ (M. Weiler).

## ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-16}O^2$.

Alcool fluorénylique $C^{26}H^{10}O^2$ (M. Barbier. 1875).

Dans la liste ci-dessus nous n'avons fait entrer que les alcools dont l'existence paraît établie d'une manière à peu près certaine. Il en existe un certain nombre d'autres sur lesquels on ne possède que des données insuffisantes.

C'est ainsi par exemple que, d'après les expériences de M. W.-H. Perkin, l'œnanthol se transforme, au moyen de la solution alcoolique de potasse, en divers produits acides ou aldéhydiques, parmi lesquels il a isolé un *aldéhyde* $C^{28}H^{26}O^2$ qui, traité par l'amalgame de sodium, paraît donner naissance à un alcool de formule $C^{28}H^{22}O^2$ dont le point d'ébullition est voisin de $+275^0$.

Cet alcool, qui rentrerait évidemment parmi les alcools primaires, n'a point été étudié suffisamment pour donner matière à une description individuelle.

Enfin, toujours pour donner le pas aux données pratiques, et par dérogation aux règles théoriques formulées plus haut, les alcools tertiaires non saturés n'ont pas été, comme leurs congénères saturés, placés à côté de leurs isomères dont la nature est primaire ou secondaire.

Il y a, pour cela, une raison de premier ordre tirée de la constitution de ces alcools déduite de la synthèse elle-même.

Il n'est guère possible, en effet, de séparer les uns des autres les divers alcools tertiaires de MM. Saytzeff, auxquels la molécule allylique imprime un caractère si marqué de ressemblance. De même le triphénylcarbinol et le phénylanthranol devaient se trouver voisins.

### ALCOOLS TERTIAIRES NON SATURÉS

Diméthylallylcarbinol $C^{12}H^{12}O^2$ (MM. A. et M. Saytzeff).
Diéthylallylcarbinol $C^{16}H^{16}O^2$ (MM. A. Saytzeff et Schirokoff).
Dipropylallylcarbinol $C^{20}H^{20}O^2$ (MM. P. et A. Saytzeff).
Diisopropylcarbinol $C^{20}H^{20}O^2$ (M. Lebedinsky).
Diallylméthylcarbinol $C^{16}H^{14}O^2$ (MM. A. Saytzeff et Sorokin).

Diallylpropylcarbinol $C^{20}H^{18}O^2$ (MM. P. et A. Saytzeff).
Diallylisopropylcarbinol $C^{20}H^{18}O^2$ (MM. Saytzeff et Riobinin).
Diméthylbenzylcarbinol $C^{23}H^{12}O^2$ (M. Popoff).
Triphénylcarbinol $C^{38}H^{16}O^2$ (M. Hémilian).
Phénylanthranol $C^{40}H^{14}O^2$ (M. Baeyer).

Sauf l'exception des alcools tertiaires non saturés, motivée ainsi qu'on vient de le voir, chaque famille constitue, comme on le voit, une série homologue plus ou moins nombreuse et complète.

L'homologie, ici comme partout, emporte avec elle ses conséquences ordinaires quant à la variation des constantes physiques d'un terme au suivant.

L'alcool méthylique ou carbinol mis à part pour les raisons que nous avons énumérées, nous trouvons pour la série des alcools saturés en particulier que, les alcools ordinaires et propyliques étant liquides, mobiles et solubles dans l'eau, l'alcool butylique n'est déjà plus miscible en toutes proportions, quoique soluble encore. Il est également moins mobile.

L'alcool amylique de fermentation est de consistance huileuse, et très peu soluble dans l'eau.

L'alcool caprylique n'est plus soluble que dans l'alcool.

Enfin les alcools supérieurs, la plupart cristallisables dès la température ordinaire, sont insolubles dans l'eau et finalement, insolubles même dans l'alcool.

*Chaleurs de formation et de combustion des alcools monoatomiques.* — Ayant donné, à propos de l'éthérification, les données thermiques relatives aux éthers, nous n'avons, pour compléter, qu'à parler ici des chaleurs de formation et de combustion des alcools.

Les premières déterminations ont été faites par Favre et Silbermann, qui ont opéré sur les alcools méthylique, éthylique, amylique et éthalique.

Après eux, M. Louguinine a mesuré les chaleurs de combustion d'un certain nombre d'alcools appartenant également à la catégorie des alcools saturés.

Nous donnons ci-dessous les résultats ramenés à une molécule d'alcool.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alcool méthylique. . . . . . . . . | 169,827 | calories | (F. et S.). |
| — éthylique . . . . . . . . . . | 321,000 | — | (id). |
| — propylique normal. . . . . | 480,313 | — | (L.). |
| — propylique secondaire. . . | 478,254 | — | (L.). |
| — butylique de fermentation. | 636,706 | — | (L.). |
| — amylique — | 790,000 | — | (L.). |
| — amylique tertiaire. . . . . | 788,543 | — | (L.). |
| — éthalique . . . . . . . . . . | 2,572,218 | — | (F. et S.). |

Chose curieuse, l'isomérie, comme on le voit, n'influe pas sensiblement sur la chaleur de combustion.

D'autre part, d'un terme au suivant on constate, par addition de $C^2H^2$, une augmentation moyenne de 157,000 calories (chiffre un peu faible peut-être et qu'il

faut sans doute évaluer à 166,000 ou même à 170,000 calories, d'après de récentes mesures de M. Berthelot).

On peut au moyen de ces données calculer la chaleur de formation des alcools. On arrive ainsi au tableau comparatif suivant, emprunté à M. Berthelot :

CHALEURS DE FORMATION DES ALCOOLS A PARTIR DES ÉLÉMENTS

(L'alcool et les éléments sont pris dans leur état actuel : Carbone (diamant), hydrogène et oxygène gazeux, alcools liquides.)

| | | |
|---|---|---|
| Alcool méthylique | 62,000 | calories |
| — éthylique | 74,000 | — |
| — propylique | 77,700 | — |
| — isopropylique | 79,700 | — |
| — butylique de fermentation | 84,200 | — |
| — amylique de fermentation | 90,000 | — |
| — amylique tertiaire | 95,400 | — |
| — éthalique | 136,000 | — |

Ce que l'on peut déduire de plus général, c'est que la formation des alcools isomères indique que de primaire à secondaire, de secondaire à tertiaire, la formation s'effectue avec un dégagement de chaleur qui va en diminuant, bien que d'une quantité assez faible.

La stabilité, de même que la nature de l'alcool, sont donc liées plus ou moins directement au dégagement thermique qui accompagne la formation.

Nous avons présenté, à propos de l'isomérie, les variations des points d'ébullition dans les séries d'homologues primaire, secondaire ou tertiaire, les comparaisons ne pouvant s'établir avec fruit que pour les alcools de même nature.

Les alcools primaires, en effet, distillent à une plus haute température que les secondaires, et ces derniers à leur tour présentent un point d'ébullition supérieur à leurs isomères tertiaires, ce qui tient vraisemblablement aux conditions thermiques de la formation.

Nous connaissons également les méthodes synthétiques fondamentales pour cette classe d'alcools, et en particulier l'hydrogénation des aldéhydes ou acétones donnant naissance aux alcools primaires, ou secondaires.

Il faut aussi rapprocher de cette formation capitale la production des alcools par l'action des composés organo-métalliques du zinc sur les aldéhydes. Il se forme dans ces conditions une série d'alcools secondaires, ainsi que l'a récemment constaté M. E. Wagner.

Ce n'est plus l'hydrogène qui se fixe sur l'aldéhyde mais bien un carbure, ce qui donne un alcool secondaire.

Cette méthode par l'hydrogénation est particulièrement intéressante en ce sens qu'elle ne se borne pas à produire les alcools monoatomiques, elle présente comme une tendance générale à constituer des équilibres dans lesquels figurent les alcools polyatomiques, et tout spécialement les glycools ou dialcools.

C'est donc une transition toute naturelle pour conduire à l'étude des alcools polyatomiques.

## ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS

En 1856, M. Berthelot, qui depuis 1853 continuait sur les alcools polyatomiques et sur leurs éthers une série de découvertes qui l'avaient conduit à définir la fonction trialcoolique de la glycérine, et à étendre à la mannite la fonction d'alcool multivalent pour laquelle il a créé à cette époque la désignation d'alcool polyatomique, M. Berthelot, dès le mois d'avril 1856, résumait ainsi les conséquences de ses travaux (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3e série), t. XLVII, p. 398, p. 251 et suiv.) :

« Si l'on me permet de désigner sous le nom général d'*alcools* tous les corps susceptibles de former avec les acides des composés neutres analogues aux éthers, je dirai que *la glycérine est un alcool triatomique*, car elle forme avec les acides trois séries distinctes de combinaisons neutres analogues aux éthers composés. »

Ces quelques lignes sont d'une clarté qui rend superflue toute espèce de commentaires. La découverte des alcools polyatomiques y est énoncée de la manière la plus explicite, en même temps que le mot d'alcool triatomique fait son apparition dans la science, appliqué pour la première fois à la glycérine par M. Berthelot.

Il était nécessaire, avant de parler des glycols, de montrer avec précision l'état de la science à cette époque, ainsi que les conditions qui donnent à la découverte de M. Wurtz sa véritable signification, et aussi toute sa valeur.

En effet, il restait à découvrir la classe de corps intermédiaires entre les alcools ordinaires monoatomiques et la glycérine triatomique. C'est ce qu'a fait M. Wurtz, guidé par les vues théoriques que nous allons maintenant résumer en quelques extraits, empruntés à l'auteur lui-même (Discours préliminaire).

Voici d'abord le point de départ :

« Pour former un éther neutre, l'alcool ne prend qu'une molécule d'un acide monobasique; la glycérine peut en prendre jusqu'à trois. Il doit donc exister des corps intermédiaires entre l'alcool et la glycérine, capables d'éthérifier deux molécules d'un acide. »

Mais l'auteur n'en reste pas là. Développant la théorie des types qui venait d'être rajeunie par Wiliamson et Gerhardt, il tente de donner la raison théorique de la valeur tribasique du radical de la glycérine.

Pour cela il faut remarquer « que le radical *glycéryle,* formé de trois atomes de carbone et de cinq atomes d'hydrogène, diffère par deux atomes d'hydrogène en moins du radical *propyle* qui ne peut se substituer qu'à un seul atome d'hydrogène. »

Le radical *monobasique* est devenu *tribasique* en perdant $H^2$, la perte d'un seul hydrogène devra donc donner un radical bibasique.

Appliquant expérimentalement ces données théoriques au groupe éthylique, M. Wurtz observe que « si au chlorure d'éthyle, ou éther chlorhydrique, il correspond un hydrate d'éthyle qui est l'alcool, au dichlorure d'éthylène doit correspondre un dihydrate d'éthylène. Ce dihydrate est le glycol. » Et en effet il en a réalisé la

formation en faisant réagir le diiodure, ou le dibromure d'éthylène, sur deux molécules d'acétate d'argent, et en décomposant par la potasse l'éther diacétique formé (juillet 1856.)

Cette méthode synthétique est en outre une méthode générale, comme l'a montré l'auteur en l'appliquant aussitôt à la préparation d'une série de corps analogues par leurs propriétés au glycol éthylénique.

Et quant au nom de glycols qu'il leur a imposé, en les qualifiant en même temps d'alcools diatomiques, il peut être regardé comme intermédiaire entre les deux termes glycérine et alcool, auxquels il est emprunté par moitié; ou encore comme dérivé de l'acide glycolique, déjà connu, mais que M. Wurtz a rattaché au glycol par une relation aussi heureuse que féconde, découverte par lui au cours de ses études sur l'acide lactique, en collaboration avec M. Friedel.

La classe des glycols, ainsi créée par M. Wurtz, s'est développée rapidement grâce aux nombreuses découvertes de M. Wurtz lui-même, et à celles d'un grand nombre de chimistes appartenant pour la plupart à son école; et dès à présent elle comprend des types variés comparables par leurs propriétés et leur nature, aux diverses familles des alcools monoatomiques.

Ce qui donne aux glycols un intérêt tout particulier, c'est leur formation régulière par voie synthétique, caractère à peu de chose près réservé à cette seule catégorie d'alcools polyatomiques.

Nous avons dit comment M. Wurtz a été conduit à les dériver des bromures ou iodures des carbures d'hydrogène, envisagés comme des éthers contenant deux molécules d'hydracides remplaçables par les éléments de l'eau.

On trouvera les autres modes de formation à la description des glycols. Il en est un toutefois sur lequel il est bon d'insister ici au point de vue de la fonction alcoolique en général. C'est la formation par hydrogénation des aldéhydes, curieuse surtout en ce qu'elle permet de prendre sur le fait le doublement de la fonction alcoolique se superposant à elle-même.

Il convient ici de distinguer deux cas, selon que l'aldéhyde est monoatomique ou diatomique.

En premier lieu, l'hydrogénation régulière et directe des aldéhydes en $O^4$ fournissant normalement les glycols, comme l'hydrogénation des aldéhydes monoatomiques donne naissance, par fixation de $H^2$ également, aux alcools monoatomiques.

Mais d'abord les aldéhydes en $O^4$ ne sont pas nombreux et, en tout cas, ils présentent, déjà tout formé, le type alcool diatomique auquel il manque simplement $H^2$.

Tandis que si nous suivons un peu plus dans le détail l'hydrogénation des aldéhydes et des acétones monoatomiques, nous allons voir, dans la majeure partie des cas, dans ceux du moins où l'étude a été approfondie davantage, s'établir un équilibre qui comporte non seulement la formation d'un alcool monoatomique (primaire ou secondaire, suivant les cas), mais aussi celle d'un alcool diatomique de nature variable aussi, et de plus celle de composés de nature différente des deux types énoncés ci-dessus.

L'exemple le plus simple, et par suite le premier à citer, est celui de l'hydrogé-

nation de l'aldéhyde ordinaire, puisqu'on ne peut citer que théoriquement l'aldéhyde méthylique (V. p. XVIII).

On sait qu'en liqueur alcaline cette réaction fournit presque exclusivement de l'alcool ordinaire. Tandis que, si l'on opère en solution acide, M. Kékulé a montré que l'on obtient, outre l'alcool ordinaire, des quantités notables d'un glycol butylique que M. Wurtz a réussi plus tard à préparer plus commodément au moyen de l'aldol, en refroidissant avec soin.

On voit donc très nettement le doublement de la molécule aldéhydique donnant naissance au glycol

$$\underbrace{2[C^4H^4O^2(-)]}_{\text{Aldéhyde.}} + H^2 = \underbrace{C^8H^{10}O^4}_{\text{Butylglycol.}}$$

Et l'aldol lui-même, comme on sait, reconnaît une origine semblable. C'est donc une double molécule d'aldéhyde groupée de manière à conduire à la superposition de la fonction alcoolique. Il est, par suite, tout naturel de l'envisager comme l'aldéhyde du glycol de M. Kékulé.

La conséquence immédiate de cet ensemble reporte jusqu'à l'aldéhyde lui-même l'origine de la fonction dialcoolique du glycol.

L'hydrogénation de l'acétone au moyen du sodium fournit des résultats analogues. Ici encore le produit principal est un alcool monoatomique, l'alcool propylique secondaire, mais en même temps prend naissance un alcool diatomique, la pinacone, découverte par M. Fittig, étudiée ensuite par M. Staedeler et surtout par M. Friedel qui en a reconnu la nature véritable

$$\underbrace{2(C^6H^6O^2)}_{\text{Acétone.}} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^{14}O^4}_{\text{Pinacone.}}$$

Dans ce cas on peut même aller plus loin, puisque la pinacone $C^{12}H^{14}O^4$ donne par déshydratation la pinacoline $C^{12}H^{12}O^2(-)$, qui n'est pas un aldéhyde proprement dit, quoiqu'elle puisse, par hydrogénation, fournir l'alcool pinacolique $C^{12}H^{14}O^2$ ; mais en tout cas, et c'est là ce qui nous intéresse actuellement, la pinacoline est susceptible de doubler sa molécule par hydrogénation (comme l'acétone, ou l'aldéhyde) et de donner naissance à une pinacone pinacolique, d'après l'équation

$$\underbrace{2C^{12}H^{12}O^2}_{\text{Pinacoline.}} + H^2 = C^{24}H^{26}O^4$$

Et l'accumulation de la molécule pourra peut-être se poursuivre plus loin encore par le même mécanisme.

De toutes façons, on en peut rapprocher encore la formation de l'hydrobenzoïne de Zinin, obtenue par hydrogénation de l'essence d'amandes amères, réaction qui donne à la fois de l'alcool benzylique, de la benzoïne, de l'hydrobenzoïne ainsi que de l'isohydrobenzoïne.

Enfin la benzopinacone de M. Linnemann provient d'une réaction toute semblable. Elle représente, avec l'hydrobenzoïne quelque chose d'analogue, pour les glycols, à ce que l'alcool benzylique et l'alcool cinnamique sont dans le groupe des alcools monoatomiques.

Ces deux alcools diatomiques nous montrent la molécule benzénique doublée (hydrobenzoïne) ou même quadruplée (benzopinacone).

Dans une autre direction, si l'on veut suivre le parallélisme que nous venons d'énoncer, on trouvera parmi les alcools aromatiques monoatomiques les alcools tolyliques primaires, que l'on peut comparer en toute rigueur aux alcools tolyléniques ou glycols xyléniques de M. Colson.

Ayant montré (p. XLV) les origines et la constitution des alcools tolyliques, rien désormais ne sera plus facile que de placer en regard les trois glycols xyléniques que M. Colson vient de comparer entre eux.

Ils font partie des dérivés bisubstitués de la benzine comme les alcools tolyliques eux-mêmes : tous les trois sont de nature biprimaire, au même titre que les alcools tolyliques ortho, méta et para.

Il semble toutefois que si les glycols en question conservent bien le caractère carbinol, il ne s'ensuit pas nécessairement qu'ils soient des glycols régulièrement comparables au glycol ordinaire. On pourrait même considérer qu'ils sont plutôt biprimaires au sens étymologique du mot.

La superposition de la fonction paraît effectivement se faire par un mécanisme un peu différent, les deux carbinols étant distincts et non réunis sur un même carbure, comme dans le glycol ordinaire.

Il existe en effet un certain nombre de caractères qui séparent les glycols proprement dits (de la série grasse) d'avec les dialcools aromatiques dont nous parlons.

C'est ainsi que l'action des hydracides, celle de la potasse alcoolique diffèrent dans les deux cas (M. Grimaux) ; l'action de l'alcool et diverses circonstances de l'éthérification sont également distinctes (M. Colson).

En somme, nous trouvons là un type nouveau, qui présente des points de contact plus prononcés avec les composés appartenant à la série aromatique.

Ces rapprochements nombreux entre les alcools monoatomiques et les glycols montrent une fois de plus comment se complique, en se diversifiant, la fonction alcool.

La nomenclature et les formules demeurent sensiblement les mêmes, les glycols étant simplement envisagés comme des dialcools.

Toutefois la superposition même des fonctions est une première source de difficultés et, par suite, d'incertitude quand il s'agit de déterminer rigoureusement la coexistence, dans la même molécule, de deux fonctions alcooliques de nature variable, comme primaire et secondaire, primaire et tertiaire, secondaire et tertiaire, etc.

Nous dirons ultérieurement quelques mots à ce sujet dans la description des glycols. Il nous semble préférable, quant à présent, d'insister sur les rapprochements plutôt que sur les différences.

Le principe de la classification est aussi le même, ainsi que cela ressort de la liste ci-dessous, où les glycols sont divisés en deux grandes classes, suivant qu'ils sont saturés ou non ; et quant aux isomères, nous les inscrivons en commençant par ceux dont le point d'ébullition est le plus élevé.

## LISTE DES GLYCOLS

### I. GLYCOLS SATURÉS $C^{2n}H^{2n} + {}^{2}O^{4}$,

Glycol ordinaire. . . . . . . . . . . . . . . (M. Wurtz, 1856)
Propylglycol normal. . . . . . . . . . . . (M. Géromont)
Isopropylglycol. . . . . . . . . . . . . . . (M. Wurtz, 1856)
Butylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (M. Kékulé)
Butylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (MM. Grabowski et Saytzeff)
Butylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (M. Wurtz, 1859)
Butylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (M. Névolé)
Amylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (M. Flavitzky)
Amylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (M. Saytzeff)
Amylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (M. Wurtz, 1856)
Hexylglycol, dihydrate de diallyle). . . . (M. Wurtz, 1864)
Hexylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (M. Wurtz, 1864)
Pinacone. . . . . . . . . . . . . . . . . . (MM. Fittig, Staedeler, Friedel)
Octylglycol. . . . . . . . . . . . . . . . . (M. de Clermont, 1865)

### II. GLYCOLS NON SATURÉS $C^{2n}H^{2}pp_{1}O^{4}$.

GLYCOLS $C^{2n}H^{2n}O^{4}$.

Glycol crotonylénique $C^{8}H^{8}O^{4}$ (M. Henninger)
Terpines $C^{20}H^{20}O^{4}$

GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-2}O^{4}$.

GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-4}O^{4}$.

GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-6}O^{4}$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Glycols xyléniques | (para) | $C^{16}H^{10}O^{4}$ | (M. Grimaux, 1872) |
| — | (ortho) | *id*, | (M. Hessert, 1879) |
| — | (méta) | *id*, | (M. Colson, 1885) |
| Phénylbutylglycol | | $C^{20}H^{14}O^{4}$ | (M. Burker) |

GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^{4}$.

| | | |
|---|---|---|
| Hydrobenzoïne | $C^{28}H^{14}O^{4}$ | (M. Zinin, 1862) |
| Isohydrobenzoïne | *id*, | |

GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-30}O^{4}$.

| | | |
|---|---|---|
| Benzopinacone | $C^{52}H^{22}O^{4}$ | (M. Linnemann, 1855) |

*Propriétés physiques.* — Les propriétés physiques des glycols ne donnent pas lieu à des rapprochements de grande importance, ou qui s'écartent de ce que nous avons vu pour les alcools monoatomiques.

L'aspect varie de la forme liquide à la forme solide, avec tendance marquée à la surfusion.

Mentionnons toutefois, à ce propos, que M. G. Bouchardat est parvenu dernièrement à faire cristalliser le glycol en le soumettant à l'action réfrigérante du chlorure de méthyle traversé par un courant d'air sec.

Le glycol se sodifie à une température qui varie de — 13° à — 25°, mais sitôt la surfusion disparue, la température se fixe à — 11°,5, qui est le véritable point de fusion du glycol.

Les cristaux ainsi formés sont volumineux, blancs, brillants et maclés.

*Dérivés.* — Les dérivés des glycols présentent généralement le tableau complet et régulier qui résulte de la superposition des deux fonctions alcooliques, avec les fonctions mixtes correspondantes.

Un même glycol fournit donc deux séries d'éthers neutres, deux aldéhydes, deux acides, etc. On en trouvera le type à la description du glycol ordinaire.

Quant à ce qui concerne l'éthérification, nous avons mentionné page LXXXIV ce qui se rapporte aux glycols.

## ALCOOLS TRIATOMIQUES

La théorie des alcools polyatomiques a été introduite dans la science, de 1856 à 1860, comme conséquence des recherches de M. Berthelot sur la glycérine et les corps gras. C'est ce qu'on a vu déjà dans l'historique, et aussi à propos des glycols, qui se rattachent d'une manière si logique à l'ensemble des découvertes dont nous parlons.

Nous n'avons donc qu'à rappeler ici l'énoncé qui résume ces notions nouvelles et capitales : « La glycérine est un alcool triatomique ; elle représente trois équivalents d'alcool ordinaire, intimement unis et inséparables. »

De même que le glycol nous offre le type rigoureux et comme mathématique du *dialcool*, c'est-à-dire d'un corps qui fonctionne à la manière de deux molécules d'alcool ordinaire indissolublement unies, de même la glycérine réalise le type du trialcool, chaque fonction alcoolique agissant au besoin indépendamment des deux autres, pour se comporter comme le ferait un alcool monoatomique.

La glycérine se combine donc aux acides monobasiques, par exemple, pour donner des éthers neutres, lesquels présentent trois séries distinctes, suivant qu'une seule molécule acide entre en réaction, ou deux, ou trois. On aura des éthers neutres *monoacides, diacides* ou *triacides*.

Avec les alcools monoatomiques on obtiendra des éthers mixtes mono, di ou trialcooliques, la molécule glycérine restant toujours unique.

La glycérine est susceptible des mêmes phénomènes de déshydratation, d'oxygénation, etc., que les alcools monoatomiques, seulement la réaction peut se répéter une, deux ou trois fois sur la même molécule.

Le caractère fondamental est donc la superposition des réactions, dérivant de la fonction alcoolique triplée, ou, pour résumer tout en un mot, de l'alcool triatomique.

L'une des conséquences principales qui en découlent est la production de composés à fonctions mixtes, dans lesquelles subsistent intactes une ou deux des fonctions alcooliques, alors que la troisième est engagée daus une transformation quelconque.

Le caractère alcoolique, quoique triple dans la glycérine, est néanmoins conservé dans toute sa pureté, ainsi que cela résulte d'une foule de réactions délicates. Nous citerons ici l'étude comparative des alcoolates alcalins, faite au point de vue thermique par M. Berthelot.

Les observations ont porté sur les alcoolates alcalins dérivés de l'alcool ordinaire, de la glycérine et de la mannite, que l'on peut considérer comme trois types fondamentaux.

Il a été question des alcoolates alcalins à propos des alcools primaires, et l'on trouvera plus loin, au groupe des alcools hexatomiques, ce qui se rapporte à la mannite.

Voici comment peut se résumer l'action de la glycérine sur les alcalis.

« 1° La réaction de la glycérine sur les alcalis donne lieu à un dégagement de chaleur; avec des solutions renfermant un demi-équivalent par litre, ce dégagement ne dépasse pas le quarantième de la chaleur dégagée par l'union d'un acide fort avec la même base.

« 2° Il croît, soit avec le nombre d'équivalents de glycérine pour un équivalent de soude, soit avec le nombre d'équivalents de soude pour un équivalent de glycérine; mais sans être proportionnel ni à la soude, ni à la glycérine.

« 3° Au contraire il diminue à mesure que la dilution s'accroît, et il finit par s'annuler en présence de 1200 ($H^2O^2$). En effet la combinaison, opérée dans une liqueur plus concentrée, se détruit par une addition d'eau convenable, avec absorption de chaleur. » (M. Berthelot. *Essai de mécanique chimique.*)

On peut considérer ce partage continu de la base entre la glycérine et l'eau comme caractéristique de la combinaison des bases avec les alcools en général.

Ces phénomènes diffèrent profondément de ce qui se passe avec les sels des bases fortes combinées aux acides forts, sels qui résistent sans altération sensible quelle que soit la quantité d'eau mise en présence.

La classe des alcools triatomiques est fort peu nombreuse, et l'on peut même dire qu'il n'y a, quant à présent, que la glycérine ordinaire dont l'étude ait été faite avec quelque détail.

C'est pourquoi, sur ce sujet, on parle volontiers au singulier. En revanche, les réactions et les dérivés de la glycérine sont assez nombreux et importants pour conserver au groupe des triatomiques une valeur de premier ordre, ainsi qu'on en pourra juger par la description dans la SECONDE PARTIE.

Revenant au point de vue général, il sera bon de faire remarquer qu'on ne connaît pas de glycérine contenant moins de six équivalents (trois atomes) de carbone. Nous retrouvons par conséquent ici un argument nouveau à l'appui de l'hypo-

thèse qui envisage les alcools polyatomiques comme dérivés (au besoin par l'intermédiaire de l'aldéhyde méthylique) de l'alcool méthylique ou carbinol.

La glycérine étant le type régulier du groupe, et représentant les alcools primaires, on pourra citer, pour remplir le rôle d'alcools isomères des glycérines véritables, les glycérines butylique et amylique, dont l'étude a été commencée dans ces temps derniers, et aussi, quoique d'une manière tout à fait dubitative encore, la glycérine hexylique dont M. Orloff et surtout M. Kabloukoff ont décrit quelques dérivés.

Mais, pour les glycérines à plus forte raison encore que pour les glycols, si l'on emploie comme nomenclature les termes primaire, secondaire, tertiaire, il est indispensable de poser les réserves que motive la difficulté presque insurmontable que l'on rencontre à caractériser les différentes variétés primaire, secondaire ou tertiaire sur un même alcool.

La glycérine elle-même est-elle bien biprimaire-secondaire comme l'admettent beaucoup d'auteurs? C'est un point difficile à établir d'une manière définitive.

Qu'il y ait des différences entre les divers éthers monoacides ou diacides de la glycérine, c'est ce que toutes les théories peuvent facilement prévoir.

Mais que ces différences soient les mêmes que celles que l'on constate entre deux dérivés isomères de deux alcools dont l'un serait primaire, et l'autre secondaire, c'est ce qu'on n'a pas encore suffisamment démontré.

On passe sans transition de l'un à l'autre, et le champ des transpositions moléculaires est si étendu qu'il est difficile de faire les déductions avec toute la rigueur nécessaire.

Il nous paraît donc prématuré, pour le moment, d'insister davantage sur ce sujet qui appelle de nouvelles investigations; et, sans vouloir aucunement préjuger la question, nous nous bornerons à rappeler que les différences qui servent à distinguer ces corps sont à peine aussi accentuées, et parfois même beaucoup moins, que celles que l'on a été souvent conduit à négliger en identifiant des produits tels que la tribromhydrine et l'isotribromhydrine.

On raisonne donc ici par analogie plutôt qu'en vertu d'expériences décisives.

Ce n'est pas tout, le groupe des triatomiques comprend aussi des corps qui correspondent aux alcools aromatiques, avec des caractères du même ordre que ceux qui ont été énoncés à cet égard dans le groupe des glycols.

De même en effet que pour les glycols xyléniques (ou tolyléniques) nous avons vu qu'ils présentent une constitution quelque peu différente des glycols proprement dits de la série grasse, de même, parmi les glycérines, nous aurons à noter, dans la stycérine de M. Grimaux, et dans la glycérine mésitylénique de M. Colson, ou *mésicérine*, deux alcools triatomiques isomères appartenant à deux types distincts.

Si l'on admet que la stycérine soit la phénylglycérine

$$C^6(C^{12}H^6)(H^2O^2)^3,$$

la glycérine ordinaire étant

$$C^6H^2(H^2O^2)^3,$$

et que cette stycérine ne dérive pas d'une triméthylbenzine différente du mésitylène, c'est elle la véritable glycérine aromatique correspondant à l'alcool benzylique, puisque le groupement allylique ou glycérique est simplement modifié par la substitution de $C^{12}H^{6}$ à $H^{2}$.

La structure de la glycérine dans ce cas demeure intacte.

Tandis que dans la mésicérine, selon toute vraisemblance, ce n'est pas une glycérine à laquelle on a affaire, mais bien à une accumulation de trois carbinols distincts entre eux, et séparés par le noyau benzine, à moins que ce ne soit trois molécules d'eau alcoolique fixées sur le triallylène d'une manière comparable à ce qu'on trouve dans les triphénols. C'est chose à vérifier expérimentalement plus tard.

D'ailleurs ce trialcool donne, par oxydation, de l'acide trimésique, contenant par conséquent la même quantité de carbone, ce qui jusqu'à présent ne se rencontre pour aucune autre glycérine.

Nos connaissances sur ces points délicats ne sont pas assez complètes encore pour permettre de trancher ces questions. Nous ne faisons donc que les signaler en passant, particulièrement au point de vue des analogies à établir entre les divers types d'alcools monoatomiques, diatomiques, et triatomiques.

Voici maintenant la liste des glycérines (ou glycérols) :

## ALCOOLS TRIATOMIQUES

Glycérine ordinaire $C^{6}H^{8}O^{6}$ (Scheele, 1879)
Glycérine isobutylique $C^{8}H^{10}O^{6}$ (M. Prunier, 1875).
Glycérine isoamylique $C^{10}H^{12}O^{6}$ (M. Bauer, 1861).
Glycérine hexylique $C^{12}H^{14}O^{6}$ (?) (M. Kabloukoff, 1885).

### GLYCÉRINES AROMATIQUES

Stycérine $C^{18}H^{12}O^{6}$ (M. Grimaux, 1873).
Glycérine mésitylénique $C^{18}H^{12}O^{6}$ (M. Colson, 1882).

Nous avons fait figurer (en lui conservant un point de doute) une glycérine hexylique $C^{12}H^{14}O^{6}$, ou plutôt un dérivé d'un corps de ce genre, le glycide $C^{12}H^{12}O^{4}$(-) décrit tout récemment par M. Kabloukoff, qui l'a obtenu à partir de l'éther acétique du butylallylméthylcarbinol traité par l'acide hypochloreux, puis décomposé par la potasse concentrée.

D'autre part nous renvoyons aux phénols triatomiques les *glucines* de M. Gautier, qu'il ne semble pas possible de séparer de la phloroglucine.

*Propriétés. — Réactions.* — Le groupe des alcools triatomiques est trop peu nombreux et, dans son ensemble, trop peu connu pour se prêter à des comparaisons fructueuses quant aux propriétés physiques.

Nous n'avons pas besoin non plus de refaire le tableau des dérivés nombreux de la glycérine, on les trouvera au chapitre de la description.

Il suffira de mentionner comme donnée générale, et applicable même aux alcools multivalents autant qu'à la glycérine, que les alcools polyatomiques (glycérine, érythrite, mannite, etc.) se combinent aux sesquioxydes métalliques et aux alcalis proprement dits pour former des combinaisons gélatineuses, peu stables, précipitées par un courant de gaz carbonique sous forme colloïdale, sur lesquelles M. Grimaux a récemment rappelé l'attention.

Ces combinaisons ser approchent des sucrates basiques colloïdaux, antérieurement connus par les travaux de Graham.

On peut rappeler également, à ce sujet, que déjà l'oxyde de cuivre ammoniacal a été extrait à l'état colloïdal du réactif de Schweitzer.

## ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

Un seul est actuellement bien connu, c'est l'érythrite, qui se rattache au butylène, comme l'a fait voir M. de Luynes.

Et c'est ici le moment de remarquer que pour les alcools polyatomiques, depuis la glycérine jusqu'à la mannite et la dulcite, ce que l'expérience nous a appris de plus certain quant à leur constitution a été tiré de la réduction au moyen de l'acide iodhydrique.

La voie a été ouverte, dans ce sens, par MM. Berthelot et de Luca, qui ont obtenu en 1855, par l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine, de l'iodure d'allyle $C^6H^5I$, composé par lequel la glycérine se rattache aux combinaisons allyliques et au propylène.

MM. Erlenmeyer et Wanklyn ont ensuite réduit la mannite au moyen de l'acide odhydrique et l'ont transformée en iodure hexylique.

M. de Luynes, à son tour, faisant agir sur l'érythrite l'acide iodhydrique saturé, est arrivé à la changer en éther butylique secondaire

$$C^8H^8HI.$$

Et nous verrons encore, pour d'autres alcools multivalents, des résultats de même ordre obtenus par cette méthode.

L'érythrite est donc un dérivé du butylène, et c'est un alcool tétratomique qui ressemble à la glycérine, à cela près que la fonction est quadruple et non pas triple.

Nous ne développerons pas les conséquences de cet énoncé, d'ailleurs suffisant par lui-même, surtout après ce qui a été dit pour les glycols et les glycérines.

En l'absence de points de comparaison, cela reviendrait déjà à ébaucher la monographie de l'érythrite. Nous renvoyons à cet égard à la description de cet alcool.

Pendant longtemps l'érythrite est restée isolée comme alcool tétratomique.

Les travaux de ces derniers temps paraissent conduire à placer à côté d'elle deux alcools tétravalents encore fort peu connus.

Le premier est la phtalylpinacone de M. Hessert, laquelle contient deux molécules benzine entraînant chacune avec elles un carbinol primaire et un autre secondaire,

d'après la formule de constitution que lui attribue M. Hessert dans la notation atomique

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2.OH \\ CH.OH\end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ -\end{matrix} \left.\begin{matrix}CH^2.OH \\ CH.OH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$$

Ce serait dès lors une érythrite aromatique, c'est-à-dire comparable aux alcools aromatiques dont il a été question dans chacun des groupes précédents.

On aurait ainsi la série suivante, dans laquelle chaque corps représente un groupe d'homologues ou d'isomères :

| | |
|---|---|
| Alcools benzylique (ou tolylique). . . . . . . | monoatomiques. |
| Glycol xylénique (tollylénique). . . . . . . . | diatomique. |
| Mésicérine. . . . . . . . . . . . . . . . . . . | triatomique. |
| Phtalylpinacone . . . . . . . . . . . . . . . | tétratomique. |

Ces alcools aromatiques ne sont pas nécessairement tous primaires, et parmi les monoatomiques, on en pourrait citer qui appartiennent vraisemblablement à la catégorie des secondaires [1].

M. Hessert considère la phtalylpinacone comme biprimaire et bisecondaire, mais sa formule de constitution ne paraît pas encore définitivement établie, et même la tétravalence de cet alcool n'est pas encore appuyée suffisamment par la préparation des éthers tétrasubstitués qui sont caractéristiques à cet égard.

C'est donc un rapprochement théorique qui n'a jusqu'à nouvel ordre rien de définitif.

Le troisième alcool tétravalent serait une érythrite hexylique, $C^{12}H^{14}O^8$, découverte par M. Prjybytek dans des circonstances qui nous mènent à parler des anhydrides.

On sait combien l'attention se porte actuellement sur les anhydrides des alcools polyatomiques.

Depuis l'étude de l'oxyde d'éthylène $C^4H^4O^2$, faite il y a bientôt trente ans par M. Wurtz, et celles du glycide de la glycérine, de la mannitane et composés analogues, dérivés de la mannite et des sucres par M. Berthelot, on a cherché à pénétrer davantage dans le mécanisme de la déshydratation des alcools polyatomiques.

De nos jours la question a été reprise pour la mannitane et le mannide ainsi que nous le dirons plus loin.

En ce moment nous devons noter que l'érythrite fournit d'abord par déshydratation l'érythrane

$$C^8H^{10}O^6 \ (—) \ (\text{M. Henninger}),$$

1. Nous rappellerons à cet égard un exemple de nature à préciser les idées, c'est le naphtylphénylcarbinol de M. Lenne (Syn. : *α-naphtylphénylcarbinol*).

Il provient de l'hydrogénation de l'α-naphtylphénylacétone. C'est un corps cristallisable, fusible ers 87° et qui distille au-dessus de 360°

Sa formule est :

$$C^{34}H^{14}O^2,$$

qui peut s'écrire en notation atomique :

$$C^{10}H^7 - CH.OH - C^6H^5,$$

où l'on voit nettement indiquée la fonction alcool secondaire du produit dont il s'agit.

puis finalement l'anhydride

$$C^8H^6O^4\ (—)\ (—).$$

Si l'on opère en présence de l'acide formique, il y aura formation d'un alcool diatomique $C^8H^8O^2$, ce qu'il faut rapprocher de la production de l'alcool allylique aux dépens de la glycérine dans des conditions toutes semblables.

Ici le point de départ est l'érythrite tétratomique, l'alcool formé est diatomique et non monoatomique.

L'anhydride $C^8H^6O^4$ de l'érythrite paraît devoir constituer le premier terme d'une série nouvelle $C^{2n}H^{2n-2}O^4$, d'après les récentes expériences de M. Prjybytek qui a décrit en particulier le composé :

$$C^{12}H^{10}O^4\ (—)\ (—),$$

lequel lui a permis de préparer par hydratation une érythrite nouvelle $C^{12}H^{14}O^8$ appartenant au groupe hexylique.

Ce corps serait identique avec celui que M. Ballo a obtenu antérieurement, sans l'étudier d'une manière complète, et isomérique avec le produit dérivé par réduction de la dichlorhydrine de la mannite (M. Sivoloboff).

Il serait, par conséquent, question de deux érythrites hexyliques isomères.

Ces résultats appellent de nouvelles, expériences, et l'on sait que les savants russes que nous venons de citer poursuivent actuellement leurs recherches.

## LISTE DES ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

Érythrite $C^8H^{10}O^8$ (Stenhouse, 1848).
Érythrites hexyliques $C^{12}H^{14}O^8$ (M. Prjybytek, 1885)

### ALCOOL TÉTRATOMIQUE AROMATIQUE

Phtalylpinacone $C^{32}H^{18}O^8$ (M. Hessert).

On voit en résumé que, sur cette liste composée de quatre termes au plus, il se rencontre au moins trois types différents d'alcools tétratomiques.

*Propriétés.* — Toute comparaison dans les propriétés en réactions serait quant à présent ou impossible ou prématurée.

## ALCOOLS PENTATOMIQUES

Le groupe des alcools pentatomiques n'est pas nombreux, et nous ne trouverons guère que trois corps à y ranger avec quelque certitude : la pinite et la quercite,

auxquelles est venue s'adjoindre récemment la bergénite, dont les propriétés sont très voisines de celles de la quercite.

Aucun des trois alcools ci-dessus n'appartient à la catégorie des alcools forméniques ou saturés.

La pinite et la quercite sont isomères, leur formule est $C^{12}H^{12}O^{10}$. D'autre part certains auteurs ne sont pas éloignés d'en rapprocher la rhamnégite, et même l'isodulcite, que l'on classe plus habituellement dans les alcools hexatomiques et que nous retrouverons dans le groupe suivant. C'est un point encore litigieux.

Quant à la bergénite, bien qu'on ne sache jusqu'ici rien de sa constitution, tout fait prévoir qu'elle appartient à la catégorie des alcools aromatiques, à moins qu'elle ne se rapproche encore davantage des phénols.

En tout cas le véritable alcool forménique, l'alcool saturé $C^{10}H^{12}O^{10}$, ou son homologue $C^{12}H^{14}O^{10}$, sont inconnus à l'heure actuelle ; c'est une lacune dans la série des alcools polyatomiques.

Néanmoins les propriétés actuellement connues de la pinite, de la quercite, et aussi de la bergénite les montrent comme jouant le rôle d'alcools saturés.

Pour la bergénite, si l'on admet qu'elle dérive d'un carbure aromatique (peut-être le styrolène ou pentacétylène ?), on pourra se rendre compte, dans cette hypothèse, de sa composition et de ses propriétés.

## LISTE DES ALCOOLS PENTATOMIQUES

Pinite $C^{12}H^{12}O^{10}$ (M. Berthelot, 1855).
Quercite $C^{12}H^{12}O^{10}$ (Braconnot, 1848).
Bergénite $C^{16}H^{10}O^{10}$ (M. Garreau, 1850).

Le mieux connu des alcools pentatomiques est la quercite. C'est aussi le seul sur la constitution duquel on ait actuellement quelques données expérimentales dues à M. Prunier.

Ces indications, comme toujours, ont été tirées de l'action de l'acide iodhydrique qui réduit la quercite et la ramène à l'état de benzine ou de phénols nettement caractérisés.

L'attaque n'est pas instantanée comme pour l'érythrite, la mannite ou la glycérine, elle est longue et passe par une série d'équilibres intermédiaires.

Le premier résultat à noter c'est que la quercite apparaît comme un principe sucré ayant pour base la benzine.

L'action de l'acide bromhydrique, quoique moins accentuée, marche dans le même sens.

La quercite se sépare donc à cet endroit des composés de la série grasse.

Cependant, jusqu'au moment où sa molécule est entamée d'une manière profonde, la quercite se comporte comme un polyalcool forménique.

C'est ce qui résulte de l'étude de ses propriétés physiques, et de celle de ses dérivés éthérés, nitriques, sulfuriques, chlorhydriques, acétiques, butyriques, tartriques, stéariques, etc., ainsi qu'on le verra dans la description consacrée à cet alcool.

La formation de la quercitane

$$C^{12}H^{10}O^{8}$$

dans des conditions analogues à celles où se produisent la mannitane, la dulcitane, l'érythrane, etc., aux dépens de la mannite, de la dulcite, de l'érythrite, contribue à placer la quercite dans la série grasse, à côté des alcools que nous venons de citer.

Mais dès que la molécule est entamée, que ce soit sous l'influence de la chaleur combinée avec le vide, ou sous celle de la potasse fondante, ou mieux encore celle des réducteurs comme le zinc, l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique, on voit aussitôt apparaître les phénols polyatomiques d'abord (pyrogallol (?), hydroquinon) et finalement la benzine.

La quercite, à partir de ce moment, apparaît comme un produit d'hydratation des phénols polyatomiques que nous venons de citer.

Pourtant ce n'est pas à proprement parler un alcool phénol, puisque si le carbone fait partie du noyau benzine, il ne saurait en même temps former une ou plusieurs molécules de carbinol. Nous sommes donc ici en présence d'un cas tout spécial.

Ce qui fait l'intérêt théorique de la quercite, c'est qu'elle constitue une sorte de point de convergence où viennent aboutir à la fois les alcools proprement dits et les phénols.

C'est donc, dans la fonction alcool polyatomique, le point de contact entre la série grasse et la série aromatique. Quelques détails sont ici nécessaires pour faciliter l'intelligence de cet énoncé général.

On serait d'abord tenté de considérer la quercite comme un alcool-phénol, ou un alcool-hydroquinon, deux fois phénol et trois fois alcool par exemple. La difficulté commence dès qu'on remarque que le noyau benzine n'est affecté d'aucune substitution hydrocarbonée, et par suite on ne voit pas bien comment la fonction alcoolique ou carbinolique peut s'implanter sur la benzine, alors qu'elle est si évidente dans les dérivés et les éthers que, de tout temps, la quercite a été placée dans la série grasse à côté de l'érythrite par exemple.

En langage atomique, on dirait : il n'y a pas ici de chaîne latérale possible, donc point de fonction caractérisée par $CH^2.OH$ ou $CH.OH$.

Ce n'est pas davantage un alcool tertiaire, au sens ordinaire du mot (dans lequel nous ne comprenons évidemment pas les phénols, pour les raisons indiquées au commencement).

La stabilité si marquée de la quercite, et aussi, la facilité avec laquelle apparaît la benzine, en fait l'un des composés les mieux caractérisés comme unitaires qui existent parmi les alcools.

On se trouve donc en présence d'une individualité à part qui mérite, à cet égard, de fixer un moment l'attention.

Il faut, en somme, ou bien considérer la quercite comme un pentaphénol dans lequel deux fonctions phénoliques au moins différaient des autres, ce qui serait en désaccord avec les théories qui ont cours actuellement.

Dans ce cas, le point de contact entre les deux séries ne serait pas moins évident, au contraire.

Ou bien, il en faut arriver à regarder la quercite comme dérivant d'un carbure incomplet dont la structure intérieure serait telle qu'il fonctionne comme carbure forménique.

Dans le carbure forménique $C^{10}H^{12}$, qui, normalement, devrait fournir le type des alcools pentatomiques, si l'on remplace $H^2$ par $C^2H^2$, on aura un carbure $C^{10}H^{10}(C^2H^2)$ (appartenant sans doute à la classe de ceux que M. Schutzenberger désigne sous le nom de *paraffféniques*).

Dans ce cas, on s'expliquerait et la stabilité du composé total, et son rôle chimique si manifestement voisin des alcools multivalents de la série saturée.

On comprend aussi, d'autre part, que sous l'influence des réducteurs, la chaîne fermée des molécules méthyliques se modifie, pour donner naissance au noyau benzine, terme de stabilité du système nouveau, et qui va s'accentuant à mesure que la déshydratation se prononce jusqu'à passer par le phénol pour arriver à la benzine elle-même.

Or tel est bien l'ensemble des faits expérimentalement acquis sur la réduction de la quercite, en présence de l'acide iodhydrique.

La transformation de l'alcool gras multivalent, changé progressivement en composé non pas seulement aromatique, mais exclusivement benzénique, nous fait donc assister au passage gradué entre les deux variétés fondamentales dans la fonction alcoolique : les alcools de la série grasse et ceux de la série aromatique.

A peu près comme dans les carbures d'hydrogène, le chlorure de Mitscherlich $C^{12}H^6Cl^6$, type des groupes des *composés d'addition de la benzine*, nous ramène de ce carbure aux carbures $C^{2n}H^{2n}$ et, l'acide iodhydrique aidant, aux carbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$, ainsi que l'a montré M. Berthelot.

Ce qui nous paraît intéressant à retenir à propos de la quercite c'est donc qu'elle nous fournit un exemple de la métamorphose de la fonction alcoolique devenant phénolique à la faveur d'une série d'équilibres intermédiaires, provoqués par l'action de la chaleur seule, ou sous l'influence de l'acide iodhydrique. Malheureusement l'étude profonde, l'étude thermique de cette transformation n'a pu encore être abordée [1].

1. Les considérations qui précèdent sur le rôle et la constitution de la quercite, sont tirées, pour la plupart, de dix leçons *sur les principes sucrés*, que l'auteur du présent article a eu l'honneur de faire en 1879, au collège de France, dans la chaire de M. Berthelot.

Ce paragraphe était donc depuis longtemps composé, quand ont paru les récentes publications de M. Berthelot et de MM. Berthelot et Werner, qui ouvrent des horizons si curieux sur la constitution des corps aromatiques, et spécialement sur l'isomérie dans les composés mono-benzéniques.

Ces expériences seront résumées plus loin, à propos de l'isomérie dans les phénols ; elles paraissent devoir ouvrir la voie dans le sens indiqué plus haut.

Ce qui en est applicable à notre sujet actuel montre que, dans tous les cas, le maximum atteint par la fonction phénolique, sur un même noyau benzine, ne dépasse pas trois atomicités. La quercite en se réduisant progressivement, sous l'influence prolongée de l'acide iodhydrique, à $+127^0$, passe donc de la fonction pentatomique à la fonction triphénolique (sans qu'on sache au juste quel est le triphénol produit), puis vient l'hydroquinon, phénol diatomique, et enfin le phénol lui-même, et la benzine. Il y a une succession d'équilibres, dont les circonstances thermiques seraient curieuses à

## ALCOOLS HEXATOMIQUES

Les alcools hexatomiques sont relativement assez nombreux, A l'état de liberté, ou engagés dans des combinaisons dont le dédoublement est ordinairement facile, ils sont extrêmement répandus dans la nature, et constituent un ensemble d'importance exceptionnelle, qui ne peut guère être comparé, sous ce point de vue, qu'à celui des alcools monoatomiques, à celui de la glycérine et des corps gras ou, enfin, à celui des albuminoïdes, ce dernier étant placé, bien entendu, en dehors du cadre des alcools.

Ce groupe des alcools hexatomiques et de leurs dérivés correspond assez exactement à l'ancien groupe des hydrates de carbone. Et même aux débuts de la chimie moderne, on confondait dans un ensemble vaguement limité, le principe doux des huiles et les corps gras, avec les principes sucrés, gommeux, amylacés ou analogues.

Une étude plus attentive a fait bientôt distinguer (Thénard) les corps *avec excès d'hydrogène* (glycérine, mannite, érythrite, etc.) d'avec les *hydrates de carbone* (glucose, sucre de canne, amidon, cellulose et corps semblables).

Les premiers représentent confusément les alcools polyatomiques saturés ; les autres sont formés de principes neutres groupés autour des sucres, de la gomme et de l'amidon.

C'est surtout grâce aux travaux de M. Berthelot sur les alcools polyatomiques en général qu'on a pu procéder à une répartition plus méthodique, et faire avec les corps gras et la glycérine, qui contient déjà plus d'hydrogène que la mannite, un

préciser pour saisir le passage du groupe des composés d'addition de la benzine, au groupe benzénique lui-même.

En tout cas, il est difficile de traduire par une formule de constitution la structure de ce singulier corps. Qu'on le représente en théorie atomique comme un hexahydrure de benzine pentahydroxylée

$$\text{Є}^6\text{H}^6[\text{H}^6](\Theta\text{H})^5$$

ou comme un alcool pentasecondaire

$$\begin{array}{ccc} & \text{ЄH}^2 & \\ \Theta\text{HЄH} & & \text{ЄH.}\Theta\text{H} \\ | & & | \\ \Theta\text{H.ЄH} & & \text{ЄH.}\Theta\text{H} \\ & \text{ЄH.}\Theta\text{H} & \end{array}$$

Dans les deux cas le corps est présenté comme faisant tout au moins partie du groupe des composés d'addition de la benzine, transition obligée entre la série grasse et la série aromatique.

Mais jusqu'à présent, de benzine il n'en est pas question. C'est uniquement une chaîne fermée polyméthylénique que l'acide iodhydrique fractionne de manière à grouper deux à deux les carbones pour constituer les trois molécules acétyléniques de la benzine. C'est ce travail intérieur qui nous échappe et dont ce qui précède ne donne aucune idée.

En langage équivalentaire d'ailleurs, nous avons indiqué nous-mêmes, sous forme moins accentuée peut-être, mais au fond identique, une manière analogue d'envisager la constitution de la quercite.

La principale différence est que nous ne croyons pas qu'on puisse savoir, quant à présent, si la fonction est primaire, secondaire ou autre, tandis que la formule ci-dessus l'admet explicitement.

groupe spécial celui qui se range aujourd'hui autour de la glycérine, envisagée comme alcool triatomique.

L'érythrite tétratomique forme à son tour le pivot d'un groupe analogue, quoique d'importance moindre.

Enfin la mannite, à côté de laquelle viennent se placer la dulcite, la perséite, la sorbite, etc., constitue le noyau du groupe des alcools hexatomiques proprement dits, lesquels contiennent un excès d'hydrogène.

Parmi les hydrates de carbone $C^{2n}(H^2O^2)^m$ nous trouvons également des alcools polyatomiques comme l'inosine, laquelle rentre dans le groupe généralement admis des glucoses, mais avec une mention spéciale.

L'inosine, en effet, présente la superposition des six fonctions alcooliques qui caractérisent le type hexatomique régulier, tandis que le glucose, le lévulose le mannitose, etc., font déjà partie des corps à fonction mixte, étant cinq fois alcools et une fois aldéhydes.

Cependant il est impossible de séparer, dans la description, ces principes sucrés de l'inosine et des autres alcools hexatomiques comme la mannite, la dulcite, avec lesquels ils présentent des relations étroites.

Il en est de même des saccharoses et des polysaccharides, dérivés par des modes de formation distincts de glucoses différents ou identiques.

Tous ces corps fonctionnent comme alcools multivalents ; c'est ce qui résulte des expériences classiques de M. Berthelot, auquel est due la découverte de la fonction ultérieurement appuyée par les recherches de M. Schutzenberger au moyen de l'acide acétique anhydre.

On a vu dans l'historique (V. p. VIII) comment la théorie de cet ensemble, aussi vaste qu'important, formulée en 1856-1861, est entrée tout d'une pièce dans la science et telle qu'elle subsiste de nos jours.

Nous nous garderons de rompre l'homogénéité de ce groupe si naturel, et sans nous occuper des corps à fonction mixte (aldéhydique ou autre) qu'il contient, nous l'envisagerons tel qu'il est distribué dans la liste ci-dessous, qui reproduit la classification de M. Berthelot.

## Classification des alcools hexatomiques et principes sucrés en général.

### I. Alcools hexatomiques saturés $C^{12}H^{14}O^{12}$.

| | |
|---|---|
| Mannite . . . . . . . . . . . . . . . . | (Proust 1806). |
| Dulcite. . . . . . . . . . . . . . . . | (Laurent, 1850). |
| Perséite . . . . . . . . . . . . . . . . | (Avequin, 1831). |
| Isodulcite . . . . . . . . . . . . . . . | (MM. Hlasiwetz et Pfaundler). |
| Sorbite . . . . . . . . . . . . . . . . | (M. J. Boussingault). |
| Rhamnégite . . . . . . . . . . . . . | (M. Schutzenberger). |

## II. Glucoses $C^{12}H^{12}O^{12}$.

| | |
|---|---|
| Glucose | (Lowitz, 1792). |
| Lévulose | (Dubrunfaut). |
| Mannitose | (M. Gorup-Bezanez). |
| Dulcitose | (M. Carlet). |
| Galactose | (Dubrunfaut). |
| Eucalyne | (M. Berthelot). |
| Sorbine | (Pelouse, 1852). |
| Inosine | (Schérer, 1050). |
| Damboses | (A. Girard, 1868). |
| Arabinose | (Scheibler). |
| Phénose (?) | (M. Carius, 1866). |

## III. Saccharoses $C^{24}H^{22}O^{22}$.

| | |
|---|---|
| Sucre de canne | |
| Mélitose | (Johnston, M. Berthelot). |
| Tréhalose | (M. Berthelot, 1859). |
| Mélézitose | (M. Berthelot). |
| Maltose | (Irvine, 1785, Dubrunfaut). |
| Sucre de lait | (Bartoletti, 1616). |
| Parasaccharose | (M. Jodin). |
| Triticine (?) | (M. H. Muller). |

## IV. Polysaccharides $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.

### *a. Diglucosides.*

Saccharines.
Dextrines.
Sinistrine.
Dextrane.
Levulane.
Glycogène.
Arabine et gommes solubles.
Lévuline.
Galactine.
Matières pectiques.

*b. Polyglucosides.*

Amidon.
Inuline-Inuloïde.
Paramylon.
Lichénine.
Bassorine.
Mucilages.
Celluloses.
Ligneux.
Tunicine.
Chitine.

*c. — Principes ulmiques et charbonneux.*

Au lieu de cette classification, basée sur les relations fonctionnelles ou de dérivation, on en peut facilement concevoir une autre qui se déduirait de la comparaison des réactions, et aussi de la nature des produits obtenus par une série de transformations parallèles.

Une ébauche de classification dans ce genre a été donnée par M. Berthelot, qui, se plaçant au point de vue de l'oxydation nitrique, répartit les principes sucrés en deux séries suivant qu'ils fournissent dans ces conditions de l'acide saccharique seulement, ou bien qu'ils donnent de l'acide mucique.

Cette distinction, dont l'importance est surtout grande par les indications qu'on en peut tirer relativement aux recherches synthétiques, se résume dans le tableau ci-dessous :

| Principes qui fournissent seulement de l'acide saccharique. | Principes qui fournissent de l'acide mucique. |
|---|---|
| Mannite. | Dulcite. |
| Glucose. | Galactose. |
| Lévulose. | — |
| Saccharose. | Lactose. |
| Maltose. | Mélitose. |
| Tréhalose. | — |
| Mélézitose. | — |
| Saccharine. | — |
| Dextrine. | Gommes solubles. |
| Amidon, ligneux, etc. | Gommes insolubles, mucilages, etc. |

Évidemment une telle classification, excellente en principe, n'est pas suffisante au point de vue pratique.

Pour la rendre applicable, il faudrait tenir compte d'un grand nombre de transformations et non d'une seule : formation d'acides tartriques par exemple, désagrégation de la molécule dans des conditions variées, etc., et surtout prendre en considération les différences dans la constitution et les origines des alcools dont il

est question. Il faudrait s'appuyer sur leur formation par synthèse autant que possible. Or, sur la plupart de ces points la science reste muette jusqu'à présent, et notamment comme formation artificielle (nous évitons à dessein d'employer le mot de synthèse), on ne connaît guère que les expériences d'hydrogénation des glucoses qui ont permis à M. Linnemann, le premier, de remonter à la mannite en partant du sucre interverti.

$$(C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Mannite}}.$$

Cette même méthode a permis à M. G. Bouchardat d'effectuer, à partir du galactose et du lactose, la reproduction de la dulcite, en même temps qu'il a constaté la formation des alcools éthylique, isopropylique et hexylique, comme produits complémentaires de la réaction dont il s'agit.

Toutefois cette réaction mériterait d'être étudiée d'une manière plus approfondie, étant donné que le glucose et le lévulose, isolément ou simultanément, fournissent, par hydrogénation, de la mannite. Peut-être y a-t-il formation d'un composé glucosique intermédiaire (M. Dafert). On sait en effet que la mannite ou la dulcite, par oxydation ménagée, donnent naissance au mannitose ou au dulcitose (pentalcools-aldéhydes), et qu'elles peuvent être régénérées par hydrogénation au moyen de ces deux corps.

La relation est alors de tout point comparable à celle qui unit l'alcool ordinaire à l'aldéhyde.

Une exception doit être faite, au point de vue synthétique, pour le phénose que M. Carius a préparé par synthèse. Mais il n'est pas démontré que ce soit un sucre proprement dit.

**Constitution des sucres.** — On voit que le pivot des principes sucrés, quant à la constitution, doit être cherché soit dans la mannite ou ses isomères, soit dans le groupe des glucoses. Malgré beaucoup de tentatives pour éclaircir ce point, on ne peut guère énoncer de résultats bien précis.

Ce que l'on sait de plus certain a été fourni encore par la réduction au moyen de l'acide iodhydrique, qui a permis à MM. Erlenmeyer et Wanklyn de transformer la mannite en éther iodhydrique d'un alcool hexylique secondaire, ainsi qu'on l'a dit déjà.

Rapprochée des résultats obtenus par l'amalgame de sodium, il semble en ressortir, comme conséquence, que la mannite et les sucres en général proviennent de la soudure initiale de deux groupes propyliques, l'oxydation s'effectuant peut-être d'une manière simultanée. Et alors ce serait à l'aldéhyde méthylique ayant préalablement subi une polymérisation ternaire qu'il faudrait remonter, en terminant par le doublement de la molécule.

Cette polymérisation de l'aldélyde méthylique donnant naissance aux composés polyatomiques et plus particulièrement sucrés, a été mise en avant (comme hypothèse probable) par M. Baeyer. Elle peut, comme on l'a vu, s'étendre à la formation de tous les alcools.

D'autres essais, principalement comme formules représentatives, ont été tentés pour servir à la théorie des principes sucrés.

Nous trouvons en effet dans la science, proposées ou appuyées par des autorités considérables, certaines formules de constitution des sucres dont nous devons donner ici un aperçu.

M. Fittig fait dériver toutes les substances hydrocarbonisées d'un alcool heptatomique hypothétique $C^{12}H^{14}O^{14}$, dont le point de départ, dans les carbures, serait l'hydrine d'hexylène $C^{12}H^{14}$.

Cet alcool, instable comme contenant deux oxhydryles combinés à un même carbone (en théorie atomique), se dédoublerait en eau et en un premier anhydride qui ne serait autre que le glucose.

$$C^6H^7 \left\{ \begin{array}{l} O \\ (OH)^5 \end{array} \right.$$

Cet alcool pentatomique-aldéhyde, se soudant à lui-même avec perte de $(H^2O)$, donne naissance au saccharose.

$$\begin{array}{l} C^6H^7 \left\{ \begin{array}{l} O \\ (OH)^5 \end{array} \right. \\ \\ C^6H^7 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^5 \\ O \end{array} \right. \end{array} = H^2O + \underbrace{\begin{array}{l} C^6H^7 \left\{ \begin{array}{l} O \\ (OH)^4 \end{array} \right. \\ \quad\; O \\ C^6H^7 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^4 \\ O \end{array} \right. \end{array}}_{\text{Saccharose}}$$

et ainsi de suite.

Si l'on veut essayer de développer encore davantage les formules constitutives, celle du glucose par exemple, on aura, en partant de l'acéto-chlorhydrose de M. Colley, dans laquelle les cinq fonctions alcooliques sont éthérifiées, la fonction aldéhydique restant intacte, on aura pour ce composé la formule développée :

$$\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CH.O(C^2H^3O) \\ | \\ CH.O(C^2H^3O) \\ | \\ CH.O(C^2H^3O) \\ | \\ CH.O(C^2H^3O) \\ | \\ CHO \end{array}$$

qui conduit, pour le glucose lui-même à :

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.O \end{array}$$

Cetteformule, de M. Fittig, présente le glucose comme alcool primaire tétrasecondaire, en même temps qu'aldéhyde.

Elle a rencontré l'assentiment de M. Wurtz.

D'autre part, elle conduit à assigner aux acides *gluconique* et *saccharique* les formules

$$CH^{2}.OH - (CH.OH)^{4} - CO^{2}H.$$

pour le premier, et

$$CO^{2}H - (CH.OH)^{4} - CO^{2}H.$$

pour le second.

Enfin, pour représenter les glucoses isomères du glucose ordinaire, on pourrait écrire :

$$\begin{array}{rl}
 & CH^{2}.OH \\
 & \vert \\
 & CHOH \\
 & \vert \\
CH^{2}.OH - & (COH) \\
 & \vert \\
 & CH.OH \\
 & \vert \\
 & CHO
\end{array}
\quad \text{ou encore} \quad
\begin{array}{rl}
 & CH^{2}OH \\
 & \vert \\
CH^{2}.OH - & (COH) \\
 & \vert \\
CH^{2}.OH - & (COH) \\
 & \vert \\
 & CHO
\end{array}$$

Ces formules prévoient l'existence des glucoses biprimaires-bisecondaires tertiaires, variables avec la position du carbone tertiaire, ou encore triprimaire, bitertiaire, etc.

Cette façon de représenter la constitution probable des glucoses a été adoptée par M. Wurtz.

D'autres formules, et en grand nombre, pourraient être construites pour représenter les cas où le glucose considéré ne posséderait pas la fonction aldéhydique (inosine, etc.).

Nous nous contenterons, pour terminer ce sujet, de mettre en regard les formules dont M. Hlasiwetz se sert pour le glucose et l'acide gluconique. Elles représentent la molécule comme symétrique :

$$\underbrace{\begin{array}{rl}
 & CH^{3} \\
 & \vert \\
 & CH.OH \\
 & \vert \\
O - & C(OH) \\
\vert \quad & \vert \\
O - & C(OH) \\
 & \vert \\
 & CH.OH \\
 & \vert \\
 & CH^{3} \\
 & \vert
\end{array}}_{\text{Glucose}}
\qquad\qquad
\underbrace{\begin{array}{rl}
 & CH^{3} \\
 & \vert \\
 & CH.OH \\
 & \vert \\
O - & C \\
 & \vert \\
 & O \\
 & \vert \\
O - & C.OH \\
 & \vert \\
 & CH.OH \\
 & \vert \\
 & CH^{3}
\end{array}}_{\text{Acide gluconique}}$$

L'importance des principes sucrés est tellement grande que nous avons cru devoir indiquer ici les principaux essais dirigés en vue de connaître et de représenter leur constitution.

Les formules atomiques ci-dessus résument à peu de chose près l'état actuel de la question. Nous croyons superflu de les traduire en notation équivalentaire. Élégantes et ingénieuses à coup sûr, elles n'en sont pas moins provisoires et simple-

ment probables, eu égard à l'absence de contrôle et surtout d'indications quelconques d'ordre synthétique.

Dans ces conditions les formules de constitution qu'on vient de voir suffisent et au delà, sans qu'il soit besoin d'en augmenter le nombre.

Ici, comme dans tous les cas analogues, ce sont d'abord des expériences qu'il faut faire, et non des formules nouvelles qui, toutes, seraient atteintes de la même et incurable maladie.

Pour les sucres, en somme, les seules formules qui s'appuient directement sur l'expérience sont des *formules de réactions*, comme disait Gerhardt; des équations génératrices et non des formules constitutives: nous leur donnerons la préférence dans le corps de la description elle-même. Nous écrirons donc $C^{12}H^{14}O^{12}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6}$ pour la mannite et ses isomères, $C^{12}(H^{2}O^{2})^{6}$ pour l'inosine, et ainsi de suite.

Passons maintenant en revue les propriétés et les réactions générales des alcools hexatomiques.

**Propriétés physiques.** — Très solubles dans l'eau, les sucres forment avec ce liquide des solutions saturées de consistance visqueuse (dite également sirupeuse).

Leur volatilité est faible ou nulle, et cela d'autant plus qu'ils contiennent moins d'hydrogène.

La mannite est difficilement volatile, les glucoses ne peuvent pas être sublimés ni distillés sans destruction.

La saveur est plus ou moins douce, et son intensité, à ce point de vue, paraît liée au degré de solubilité de la substance dans l'eau.

C'est ainsi que la saveur du glucose est moins sucrée à poids égal que celle du saccharose.

Mais il faut se hâter d'ajouter que la saveur dite sucrée n'est pas uniquement réservée aux sucres proprement dits. Il s'en faut même de beaucoup. L'érythrite, la glycérine, le glycol et autres alcools polyatomiques présentent ce caractère.

Dans une catégorie beaucoup plus éloignée nous citerons l'exemple du *sucre de Saturne* parmi les plus anciennement connus, et aussi celui de la glycyrrhizine, sel ammoniacal dont une trace suffit pour communiquer à l'eau un goût sucré extrêmement marqué.

Les principes sucrés agissent tous sur la lumière polarisée, et nous verrons que certains d'entre eux peuvent être dosés par la méthode optique, mais très souvent les conditions de température et de dissolvant ont une influence marquée sur les résultats.

A un autre point de vue il est intéressant de suivre pas à pas le pouvoir rotatoire dans ses variations, sous l'influence progressive des agents qui désagrègent les molécules complexes des principes sucrés.

Dans la glucose, par exemple, on voit ce pouvoir passer, avant de disparaître, à l'acide saccharique d'abord

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})(O^{4}),$$

puis de l'acide saccharique à l'acide tartrique, et enfin, selon les dernières expé-

riences à ce sujet, à l'acide glycérique, dernier échelon au delà duquel le pouvoir rotatoire s'évanouit définitivement.

**Réactions et métamorphoses des sucres.** — Les sucres sont, pour la plupart, susceptibles de fermenter, et l'étude des fermentations a eu, comme on sait, pour point de départ celle de la fermentation alcoolique du glucose ou du sucre ordinaire.

*Fermentations.* — Bien que l'étude des phénomènes de fermentation offre pour les sucres un haut degré d'intérêt, nous ne nous occupons pas ici des fermentations des alcools hexatomiques, pas plus que nous ne l'avons fait pour les alcools triatomiques, tétratomiques ou pentatomiques, qui sont tous susceptibles d'être attaqués par un ou plusieurs organismes microscopiques.

C'est un sujet traité longuement et avec une compétence spéciale par M. Duclaux dans cette même Encyclopédie (V. Chimie biologique) ; nous y renvoyons le lecteur, nous réservant, au cours de la description, de noter chemin faisant quelques-unes des caractéristiques les plus curieuses.

*Données thermochimiques.* — Il nous paraît plus utile de rassembler, à propos des sucres fermentescibles, les données thermiques actuellement connues qui servent à pénétrer plus avant dans l'intelligence du phénomène fondamental de la fermentation, et aussi à discuter avec quelque probabilité les conditions dans lesquelles la nature effectue la synthèse des hydrates de carbone, ainsi que la direction dans laquelle on peut espérer la réaliser artificiellement.

C'est un fait connu de tout temps, et notamment des vignerons, que la fermentation alcoolique développe une quantité de chaleur notable, ce qui la rapproche d'une combustion.

Un dégagement de chaleur analogue accompagne les fermentations butyrique et lactique (M. Berthelot).

En limitant la discussion à ce qui concerne les glucoses, les expériences de M. Berthelot l'ont conduit à admettre que :

1° Pour une molécule de glucose $C^{12}H^{12}O^{12} = 180$ grammes, la *chaleur de combustion* est de 713 calories ;

2° D'autre part, si l'on envisage les différents systèmes d'éléments capables de fournir la glucose (ou plus exactement de conduire à la même composition centésimale), on verra que :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Carbone et eau . . . . . . | $C^{12} + H^{12}O^{12}$ ont pour chal. de combust. | | 564 | calories. |
| Acide carb. et formène. . . | $3(C^2O^4) + 3(C^2H^4)$ | — | 630 | calories. |
| Acide carbonique et alcool. | $2(C^2O^4) + 2(C^4H^6O^2)$ liquide | — | 652 | calories. |
| Oxyde de carb. et hydrogène. | $6(C^2O^2) + 6H^2$ — | — | 817 | calories. |
| Ac. formique et hydrogène. | $6(C^2H^2O^4) + 6H^2 - 6(H^2O^2)$ | — | 836,4 | calories. |

On remarquera tout d'abord, comme premier résultat, que la combustion du système $2(C^2O^4) + 2(C^4H^6O^2)$, qui représente en bloc le résultat de la fermentation, dégage par combustion 652 calories seulement, alors que la glucose en dégage 713.

La différence, 71 calories, explique largement le dégagement de chaleur constaté pendant la fermentation.

On en peut conclure, en second lieu, que la reproduction artificielle du glucose ne doit pas être tentée à parler de l'acide carbonique et de l'alcool, ce qui conduirait à une réaction endothermique.

De même, et à plus forte raison, l'acide carbonique et le gaz des marais ne sauraient directement reproduire le sucre. — On sait que Doebereiner avait cru constater que la compression d'un mélange semblable pouvait fournir du sucre. L'expérience a été, depuis, reconnue entachée d'erreur.

La chaleur de combustion de 650 calories qui s'écarte de plus en plus des 713 calories qui mesurent le travail effectué par la lumière solaire, en présence de la chlorophylle, nous donne l'explication de cet insuccès.

A l'état isolé, le carbone ne saurait non plus s'unir à l'eau pour former du sucre, au moins par voie directe, ainsi que la chaleur de combustion de 564 calories l'indique surabondamment.

Il en est tout autrement des deux derniers systèmes :

L'oxyde de carbone et l'hydrogène, qui dégage par sa combustion 817 calories,

Et l'acide formique et l'hydrogène, qui en dégage 836,4.

Tous deux dépassent sensiblement les 713 calories qui représentent la chaleur de combustion des glucoses.

Laissant de côté le système acide formique et hydrogène, qui paraît s'écarter davantage des conditions physiologiques, nous ferons remarquer qu'un intérêt philosophique de premier ordre s'attache aux déductions tirées du système oxyde de carbone et hydrogène, en ce qui concerne la formation des sucres et des hydrates de carbone comme la cellulose ou l'amidon.

Dès 1858, M. Berthelot insistait sur l'importance, au point de vue synthétique. du système constitué par l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

Plus tard, en 1864, il rapprochait les résultats obtenus en chimie organique au moyen de l'oxyde de carbone, et ceux que la physiologie végétale nous présente couramment quand on voit la fonction chlorophyllienne, opérant sur l'acide carbonique et l'eau, fournir comme produit les hydrates de carbone, qui constituent la presque totalité des tissus végétaux.

On peut admettre, d'après les vraisemblances, que l'acide carbonique et l'eau sont réduits en oxyde de carbone et oxygène d'une part, en hydrogène et oxygène de l'autre; l'oxygène se dégage et les deux résidus peuvent se combiner pour former le sucre,

$$6(C^2O^2) + 6H^2 = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

La réaction demeure exothermique, puisque les 817 calories qui correspondent à un tel système dépassent les 713 que doit au moins conserver le sucre formé.

On peut encore considérer, avec M. Baeyer, l'aldéhyde méthylique comme l'intermédiaire par lequel passerait cette synthèse capitale.

Dans ce cas $C^2O^2 + H^2$ formeraient d'abord $C^2H^2O^2$, l'aldéhyde méthylique, dont le polymère $(C^2H^2O^2)^6$ serait le sucre.

Cela ne change absolument rien aux déductions générales et thermiques.

*Action des alcalis.* — Les sucres se combinent aux bases pour former des composés analogues aux alcoolates, auxquels ils sont comparables, même au point de vue

thermique. Les expériences sur les combinaisons de la mannite avec les alcalis conduisent à admettre l'équivalence thermique des diverses bases solubles à l'égard de cet alcool, ou bien, comme le dit M. Berthelot, en généralisant ces résultats :

« Un même travail, traduit par le dégagement d'une même quantité de chaleur, paraît être accompli, et un même équilibre tend à s'établir, lorsqu'on met en présence un nombre déterminé de molécules d'eau, de molécules d'un alcool normal donné, et de molécules d'eau d'une base alcaline quelconque. »

On voit ici s'accentuer les analogies avec la combinaison des alcools et des acides dans les systèmes éthérés étudiés précédemment.

Il est vrai que, pour les réactions éthérées, la limite définitive n'est atteinte qu'après un temps plus ou moins long, tandis que la formation ou la décomposition des alcoolates alcalins est à peu de chose près instantanée.

Néanmoins, dans les deux cas, les équilibres obéissent à des lois analogues, et semblables aussi à celles qui régissent la formation des sels des acides faibles, des sels doubles, et vraisemblablement des hydrates basiques, acides ou salins.

Toutefois l'action des alcalis ne se borne pas toujours à une combinaison pure et simple, surtout si l'on élève la température ; la destruction de la substance a lieu, à partir de 150°, avec dégagement d'hydrogène et formation de matières humoïdes, et finalement d'acide oxalique.

Cette même réaction se produit sur les glucoses dès la température de 100°. On sait que cette réaction, en présence des oxydes métalliques de bismuth, de cuivre, etc., est fréquemment utilisée en chimie analytique.

*Action des acides.* — Elle rentre dans les phénomènes généraux de l'éthérification, et caractérise les sucres comme alcools plurivalents. Nous n'avons pas à y revenir.

*Action des acides minéraux concentrés.* — L'acide sulfurique concentré carbonise les sucres à une température relativement basse ; cependant la mannite résiste à + 100°, tandis que les glucoses sont réduits à cette température, et les saccharoses dès la température ordinaire.

Le produit final est toujours une matière humoïde ou caramélique, formée par déshydratation et condensation de la molécule.

On trouve ici des analogues très marquées avec ce qui se passe dans la production du terreau et de l'humus végétal, à la suite de métamorphoses du même ordre.

*Déshydratation des alcools hexatomiques.* — Nous sommes ainsi conduits naturellement à parler des anhydrides des alcools hexavalents.

On pourrait presque dire que l'actualité en chimie est tournée du côté de l'étude de ces phénomènes de déshydratation.

Plus que jamais, en effet, les chimistes approfondissent ce genre de réactions et accumulent les matériaux pour un nouvel ensemble théorique, dont plusieurs ébauches ont été proposées pour les *anhydrides internes* par exemple (Voy. plus loin phtaléines, oxaléines, etc.).

Les anhydrides des alcools ou des phénols multivalents ont aussi fixé leur attention, de même que ceux de la glycérine, de la quercite et tout récemment de l'érythrite.

La voie a été ouverte dans cette direction, comme dans tant d'autres, par les expériences de M. Berthelot sur la mannitane dérivée de la mannite, sur la glucosane et la lévulosane tirées du glucose et du lévulose, et bientôt après la dulcitane de la dulcite, l'érythrane, la quercitane, etc., formées d'une manière toute semblable, sont venues se placer à côté des anhydrides dont il vient d'être question.

Envisageons plus particulièrement la mannitane et le mannide, dérivés de la mannite.

On sait qu'on a décrit pour chacun de ces corps deux modifications, l'une amorphe et l'autre cristallisée. Mais c'est le rôle et la valeur alcoolique qu'il s'agit d'envisager quant à présent.

La mannitane ne paraît pas fonctionner comme un corps incomplet dérivé de la mannite avec perte d'eau, sans autre modification de structure que celle qu'indique l'équation.

$$C^{12}H^{14}O^{12} - H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^5\ (-).$$

S'il en était ainsi, la mannite serait un composé incomplet, fonctionnant comme alcool pentatomique.

D'après les expériences les plus récentes, il ne semble pas que les choses se passent de cette manière. On sait notamment que l'anhydride acétique en excès fournit seulement un éther tétracétique

$$C^{12}H^4O^2(C^4H^4O^4)^4;$$

or, dans ces circonstances, les alcools polyatomiques s'éthérifient en fixant la plus grande quantité d'acide acétique que comporte leur atomicité comme alcools.

Dès lors la mannitane est un *tétralcool*, ce qui s'accorde parfaitement avec l'existence des éthers tétranitrique et tétrabutyrique actuellement connus.

La formule devient alors $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^4$, et la mannitane apparaît comme un alcool à fonction mixte, deux des alcoolicités de la mannite étant employées à s'éthérifier réciproquement, les quatre autres demeurant intactes dans le produit qui prend place dans les *alcools-éthers*.

Une interprétation toute pareille est applicable aux propriétés du mannide, et à la formation des éthers ou dérivés décrits par M. Fauconnier.

Le mannide n'est pas

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 - 2(H^2O^2),$$

ce qui donnerait

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4\ (-)\ (-)\ \text{alcool tétratomique.}$$

Il paraît résulter de l'éthérification, doublée en quelque sorte, sur la même molécule de mannite; quatre des six alcoolicités de la mannite étant éthérifiées deux à deux, suivant la règle applicable aux éthers mixtes. Dès lors le produit est deux fois éther mixte et deux fois alcool :

$$C^{12}H^6O^4(H^2O^2)(H^2O^2).$$

En effet l'anhydride acétique ne donne qu'un éther diacétique (M. Fauconnier).

La mannitane et la dulcitane sont isomères avec la pinite et la quercite, mais s'en distinguent par le nombre des fonctions alcooliques. De même pour le mannide et la quercitane, également isomères, mais qui diffèrent aussi par leur atomicité alcoolique.

Ce qui a été dit plus haut pour la mannitane paraît devoir aussi s'appliquer à la dulcitane et aux composés d'origine semblable.

Cette formation ne doit pas être confondue avec celle des éthers proprement dits, formés aux dépens de deux molécules d'alcool multivalent au lieu d'une seule. Exemple l'éther mannitique de M. Vignon, formé avec élimination de $H^2O^2$, d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{14}O^{12})}_{\text{Mannite}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}(C^{12}H^{14}O^{12})}_{\text{Éther mannitique}}$$

Les faits que nous venons de rappeler suffisent à montrer que tous les anhydrides ne se ressemblent pas toujours entre eux, ou plutôt, que les alcools polyatomiques peuvent former, soit des anhydrides capables de fixer $H^2O^2$ en reproduisant le composé initial, soit des éthers véritables, déjà plus stables que les précédents, et formés aux dépens d'une ou de deux molécules, soit enfin des éthers de l'anhydride et de l'alcool générateur, etc. La stabilité des produits augmente avec la perte d'eau. Il suffira de rappeler quelques exemples.

Nous venons de voir que pour la mannite nous avons comme anhydrides.

L'*éther mannitique* (dérivé de deux molécules de mannite).

La *mannitane* et enfin le *mannide* (provenant d'une seule).

De même pour la dulcite : la *dulcitane*.

Pour la quercite, la *quercitane* et l'*éther quercitique*.

Pour l'érythrite, l'*érythrane*, etc.

Pour le glucose ou le lévulose, la *glucosane* et la *lévulosane*, composés qui offrent à un degré plus marqué que les précédents, l'aptitude à régénérer par hydratation le glucose qui leur a donné naissance.

En revanche, ils sont moins stables que les anhydrides éthers des sucres avec excès d'hydrogène.

Ce n'est pas tout encore, car les saccharoses par exemple peuvent être regardés comme des anhydrides des glucoses, formés qu'ils sont aux dépens de deux molécules glucosiques avec élimination de $H^2O^2$.

Mais ici encore la synthèse n'est pas venue lever tous les doutes et l'on n'est pas fixé sur le mécanisme intime de la production de ce groupe de corps.

La comparaison des propriétés des divers saccharoses conduit à se demander si le mode d'union des composants est bien le même dans tous les cas. Il est vraisemblable qu'il existe à cet égard des différences sensibles, et soit dans la variation thermique, soit d'après la fonction intéressée (alcoolique, aldéhydique ou analogue), il se produit des isoméries de plus en plus tranchées.

Si l'on compare le tréhalose et le mélézitose, par exemple, qui tous deux se

résolvent en glucose sous l'influence des acides étendus; surtout si l'on met en regard la différence de stabilité du sucre de canne et du tréhalose, on demeure frappé des divergences que présentent des corps formés à partir de générateurs identiques ou isomères, et des plus voisins, alors que dans les deux cas la réaction chimique se borne à l'élimination de $H^2O^2$.

Les polysaccharides paraissent donner lieu à des remarques du même genre quand on rapproche la saccharine et la lévuline d'autres diglucosides tels que la dextrine, la galactine, l'arabine, etc.

Les généralités qui précèdent nous ont permis d'envisager les principales particularités relatives aux alcools hexavalents et spécialement à la mannite et à ses isomères.

Il nous reste maintenant à donner quelques détails complémentaires en ce qui touche les glucoses, les saccharoses et les polysaccharides.

## GLUCOSES

Réservé anciennement au sucre de raisin, le nom de glucose est devenu générique depuis que M. Berthelot l'a étendu à tout le groupe des composés dont la formule est $C^{12}H^{12}O^{12}$, et qui sont à la fois alcools polyatomiques, fermentescibles pour la plupart et réducteurs à l'égard de la liqueur cupro-potassique.

Les glucoses, directement *fermentescibles* au contact de la levure de bière sont :

Le glucose ordinaire ou dextrose,
Le lévulose,
Le galactose,
Le mannitose,
Et le dulcitose.

Les glucoses *non fermentescibles* sont les suivants :

Eucalyne,
Sorbine,
Inosine,
Arabinose.

auxquels on peut ajouter les *damboses* tirés de diverses variétés de caoutchouc (M. A. Girard); et peut-être aussi le *phénose* de M. Carius, ainsi que d'autres composés moins connus tels que le *quercitose* de M. Scheibler, le *phlorose* de M. Hesse, la *ptyalose* de M. Nasse, etc.

On pourrait, dans cette catégorie de glucoses, établir une subdivision basée sur l'action de la liqueur de Fehling, puisque l'eucalyne, la sorbine et l'arabinose la réduisent énergiquement, tandis que l'inosine et les damboses sont sans action sur elle.

Dans tous les cas l'inosine mérite une place à part. C'est un alcool hexatomique

jouant, par rapport à la mannite le rôle que remplit l'alcool allylique à l'égard de l'alcool propylique.

## SACCHAROSES

Les saccharoses proviennent de l'union de deux molécules glucosiques, avec séparation de $H^2O^2$.

Leur formule commune est donc $C^{24}H^{22}O^{22}$.

Six d'entre eux sont nettement caractérisés, savoir :

Le saccharose ordinaire,
Le mélitose,
Le tréhalose,
Le mélézitose,
Le maltose,
Le lactose.

Deux autres corps, de propriétés analogues, le *parasaccharose* de M. Jodin, et la *triticine* de M. H Müller, paraissent faire également partie du groupe, mais leur étude peu avancée laisse encore planer quelque incertitude sur leur véritable nature.

Les saccharoses ne fermentent pas directement, il faut qu'ils soient transformés en glucoses par une hydratation préalable.

Cette hydratation s'effectue en général avec facilité sous l'influence des acides dilués. Dans ce cas leur pouvoir rotatoire varie notablement. Ce phénomène a été désigné, pour le sucre ordinaire, sous le nom d'*inversion*, terme qu'une extension un peu forcée parfois, a conduit à appliquer également au dédoublement des autres saccharoses, effectué dans des circonstances analogues, alors même que le pouvoir rotatoire ne change pas de signe.

Les saccharoses résistent assez bien aux alcalis et, sauf le maltose et le lactose, ils ne réduisent pas les liqueurs cupropotassiques.

Ces deux derniers saccharoses constituent donc une sorte de transition avec le groupe de glucoses.

## POLYSACCHARIDES

Le dernier groupe dont nous ayons à nous occuper est celui des polysaccharides, qui représentent dans leur ensemble la masse principale des tissus végétaux (hydrates de carbone).

A l'exception des saccharines, qui forment transition entre les saccharoses et les polysaccharides, ils sont incristallisables.

Ils sont également fixes, insolubles dans l'alcool.

Leur solubilité dans l'eau se manifeste d'une manière assez inégale pour permettre de les classer en :

1° *Principes solubles dans l'eau :* ce sont ceux qui dérivent de deux molécules seulement de glucose savoir :

Les saccharines,
Les dextrines,
Le glycogène,
L'arabine,
La lévuline,
La galactine, etc.

2. *Principes qui se gonflent seulement dans l'eau.* — Ce sont :

L'amidon,
L'inuline,
Le paramylon,
La lichénine,
Les mucilages.

3. Enfin les *principes insolubles et inaltérables par l'eau.* — Tels que :

Les celluloses,
Le ligneux,
La tunicine.

On remarquera que les principes qui se gonflent dans l'eau pour passer à l'état colloïdal constituent, par cela même, des milieux physiologiques qui présentent un haut degré d'intérêt au point de vue des échanges à l'état liquide ou gazeux.

Il faut aussi noter les différences qui résultent de l'état amorphe (dextrine, gommes) ou de l'état organisé (amidon, ligneux) des véritables éléments anatomiques. Mais aller plus loin serait anticiper sur les notions histologiques.

Quelques-uns de ces principes rappellent par leur constitution et leurs propriétés les anhydrides des alcools polyatomiques, tel est le cas des saccharines,

$$C^{24}H^{20}O^{20},$$

dont nous allons parler d'abord.

Les saccharines ont pour type le corps découvert par M. Péligot.

A côté de ce composé curieux sont venus se placer presque immédiatement deux isomères également cristallisables, la *maltosaccharine* de M. Cuisinier et la *métasaccharine* de M. Kiliani.

Ces corps paraissent dériver des glucoses par l'intermédiaire des saccharoses; et peut-être même à chaque saccharose correspondrait une saccharine.

En effet, jusqu'à présent on connaît :

La saccharine de M. Péligot, qui se prépare au moyen du sucre interverti (c'est-à-dire en définitive du sucre ordinaire).

La maltosaccharine dérivée du maltose, ainsi que son nom l'indique.

Enfin la métasaccharine, extraite du sucre de lait par un traitement du même genre que celui qui fournit la maltosaccharine à partir du maltose.

Les saccharines, dans tous les cas sont remarquables par leur stabilité.

Elles sont douées du pouvoir rotatoire. La saccharine et la maltosaccharine sont fortement dextrogyres.

La métasaccharine est lévogyre.

Les saccharines sont isomères avec la glucosane et la levulosane. Elles s'en distinguent surtout par leur stabilité.

D'autre part le saccharose proprement dit intervient en quelque chose dans la réaction, puisque le lactose fournit des saccharines distinctes suivant qu'on opère avant ou après inversion.

Une circonstance à noter, à propos de la saccharine, c'est qu'elle se forme en quelque sorte indifféremment aux dépens du glucose ou de la lévulose, et néanmoins son pouvoir rotatoire est invariablement dextrogyre et de la même quantité.

Enfin cette matière dextrogyre, en passant à l'état d'acide saccharinique par fixation de $H^2O^2$, devient lévogyre.

On sait que M. Scheibler considère la saccharine comme un anhydride de cet acide saccharinique, auquel il assigne la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Tous ces hydrates de carbone (hormis les saccharines) sont remarquables par la série de métamorphoses qu'ils sont susceptibles de subir, dans le sens qui les rapproche des composés les plus simples, pour aboutir aux dextrines et finalement aux glucoses.

Le mécanisme chimique en est l'hydratation, provoquée soit par les diastases, soit par les agents chimiques proprement dits, alcalis ou acides étendus.

Le résultat final est la dissolution (physiologiquement la digestion) des hydrates de carbone.

De nombreuses séries peuvent être ainsi établies. Nous en citerons deux exemples bien connus.

D'une part l'amidon ordinaire, l'amidon soluble, la dextrine et le glucose, pour ne signaler que les échelons principaux dans l'échelle des corps dextrogyres.

Tandis que, dans les corps lévogyres, les termes correspondants seront : l'inuline, l'inuloïde, la lévuline et le lévulose.

On pourrait encore citer comme troisième série : la gomme, l'arabine, l'arabinose et le glucose, etc.

La lévuline se trouve en quelque sorte à la limite des diglucosides et les polyglucosides. On ne sait, en effet, si elle dérive de deux molécules de glucose ou de plusieurs.

*Réactions.* — La chaleur change les hydrates de carbone en matières humiques d'abord, puis charbonneuses.

Il en est de même sous l'influence prolongée des acides concentrés, comme aussi es alcalis.

L'action de l'acide nitrique est des plus remarquables ; concentré, il donne naissance à de véritables éthers doués de propriétés explosives très énergiques (coton-poudre).

Plus dilué, il transforme les hydrates de carbone en acide oxalique ; mais auparavant on constate la production d'acide saccharique, ou mucique, selon la substance mise en expérience (V. p. CXVII)

Enfin l'acide acétique concentré, et surtout anhydre, les chlorures acides, l'acide tartrique, etc., forment avec les hydrates de carbone des combinaisons éthérées

analogues aux glycérides et aux autres glucosides artificiels, ce qui met hors de doute leur caractère d'alcools polyatomiques.

*Constitution.* — La formule brute $C^{12}H^{10}O^{10}$, qui sert à représenter les hydrates de carbone, est évidemment fort éloignée de représenter leur molécule véritable.

Il faut donc lui substituer $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$, mais il est assez difficile d'évaluer exactement la valeur de $n$ pour l'un quelconque de ces composés.

Ils dérivent de la condensation de plusieurs molécules de glucoses ou de sucres; or ces composés, déjà nombreux comme on l'a vu, sont, chacun isolément, multivalents et souvent même à fonction mixte. Si l'on tient compte, en outre, de la multiplicité des mécanismes au moyen desquels se fait probablement la combinaison, on comprendra sans peine le nombre illimité des hydrates de carbone.

En se basant sur l'échelle des hydratations successives qui produisent les métamorphoses dont nous avons parlé, voici comment s'explique la constitution de ces corps.

Une première molécule de sucre $C^{12}H^{12}O^{12}$ peut se combiner avec une seconde molécule identique ou isomérique. S'il y a élimination de $H^2O^2$, on aura un saccharose par exemple, tandis que si la séparation est de $2(H^2O^2)$, on aura un *disaccharide*, comme la dextrine

$$\underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose}} - 2(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{10}O^{10})}_{\text{Dextrine}}$$

Mais la fonction du nouveau corps, en dehors de celle qui résulte de la formation précédente, reste celle d'un alcool multivalent.

Continuons à le combiner à une nouvelle molécule de glucose. On aura:

$$C^{24}H^{20}O^{20} + C^{12}H^{12}O^{12} - H^2O^2 = C^{36}H^{30}O^{30}.$$

Ce sera donc un trisaccharide; admettons que ce soit la lévuline.

Un quatrième équivalent de sucre fixé sur le composé précédent $(C^{12}H^{10}O^{10})^3$ nous conduirait à $(C^{12}H^{10}O^{10})^4$, et ainsi de suite indéfiniment au point de vue théorique, car, à chaque addition d'une nouvelle molécule de glucose, cette molécule apporte dans la combinaison plus de fonctions alcooliques que n'en dépense la combinaison elle-même.

Le nombre des atomicités disponibles va donc croissant.

Or l'expérience montre que, pour certains hydrates de carbone, dans la formule $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$ la valeur de $n$ atteint et dépasse même six.

Telle est la théorie proposée par M. Berthelot.

Elle donne facilement l'explication des dédoublements par hydratation aboutissant aux glucoses. Il suffit de retourner la série telle qu'elle vient d'être indiquée ci-dessus.

Chacune des formations synthétiques deviendra une équation analytique réalisable.

On ne connaît pas d'alcool heptavalents, octovalents, etc., sinon par déductions hypothétiques plus ou moins vraisemblables.

En un mot, la série des alcools polyatomiques, théoriquement illimitée, s'arrête actuellement aux hexatomiques. Peut-être faut-il admettre, avec M. Menschutkin, que l'accumulation des fonctions alcooliques dans une même molécule s'accompagne d'une perte progressive et proportionnelle dans l'énergie de chaque fonction. La limite se ferait ainsi d'elle-même.

---

## PHÉNOLS

La définition des phénols ressort avec assez d'évidence des développements donnés antérieurement à propos de la fonction alcool en général, et particulièrement à propos des alcools tertiaires et des alcools aromatiques qui, par divers côtés se rapprochent des phénols.

Nous ne reviendrons pas sur ce point, non plus que sur l'historique de la question, traité en même temps que celui des alcools.

Rappelons seulement que ce qui distingue essentiellement les phénols des carbinols, c'est que la fonction alcoolique est attachée à l'une des molécules acétyléniques d'un carbure polyacétylénique à noyau simple ou multiple.

Si cette molécule acétylénique fait partie d'un noyau benzinique le phénol appartient au groupe des phénols proprement dits.

Mais il peut se faire que l'eau alcoolique soit fixée sur une molécule acétylénique située en dehors du noyau benzine. Le phénol ainsi formé diffère à la fois des phénols définis comme on vient de le faire et des alcools aromatiques. C'est une sorte de transition pour passer aux carbinols.

Afin de bien préciser ces relations, nous allons, dès à présent, envisager le groupe des alcools aromatiques dans ses relations avec les phénols.

Nous avons donné d'abord la définition générale des alcools aromatiques considérés comme des carbinols dans lesquels la benzine ou ses homologues se substituent, en faisant fonction de carbures saturés.

Il n'est même pas indispensable que cette saturation soit complète. C'est-à-dire que certains de ces alcools, tels que l'alcool cinnamylique par exemple, présentent à l'égard de l'alcool benzylique des relations semblables à celles de l'alcool allylique vis-à-vis l'alcool propylique.

Ce sont des alcools aromatiques non saturés. La fonction carbinol n'en subsiste pas moins dans ce qu'elle a d'essentiel.

Lorsque l'on passe aux alcools diatomiques aromatiques, on voit intervenir une sorte de complication.

Tant que la fonction dialcool est fixée sur un même carbure forménique (chaîne latérale), rien à noter que de parfaitement régulier ; mais dès que la double fonction est séparée sur deux chaînes latérales (prenons deux molécules méthyliques) fixées isolément sur la benzine, on s'écarte de la notion habituelle, et l'alcool aromatique ainsi formé est un dicarbinol d'un type spécial.

Nous avons rencontré ce cas dans les glycols tolyliques et ailleurs (V. p. CII, CVI, CIX).

De même cette accumulation de fonctions alcooliques peut se faire au moyen de chaînes latérales séparées de nature variable (éthyliques, propyliques, etc.).

Ou enfin sur des molécules acétyléniques, et, dans ce cas, les alcools aromatiques se fondent insensiblement avec les composés de la nature des oxyanthraquinons, etc., que l'on range habituellement parmi les phénols plurivalents.

Il est facile de voir de la sorte que les seuls véritables phénols sont ceux qui présentent l'eau alcoolique fixée sur un acétylène faisant partie d'un noyau benzine.

Et, de suite, la division en phénols monobenzéniques ou polybenzéniques se présente naturellement, avec distinction possible entre les polyphénols polybenzéniques dans lesquels l'eau phénolique est fixée sur un même noyau ou bien sur des noyaux différents.

Telle serait la base d'une classification méthodique des phénols, si l'on pouvait la poursuivre dans le détail et préciser les circonstances indispensables à l'application des principes que nous venons d'énoncer.

Nous venons de montrer l'importance du groupe des alcools aromatiques comme transition entre les alcools et les phénols, et même entre les diverses catégories de phénols.

Ces formations nombreuses et mixtes, si l'on peut dire, se présentent dans une foule de cas dont nous allons signaler, en terminant, un petit nombre, pris parmi ceux dont il ne sera dit que quelques mots dans la description des alcools, en raison même de leur caractère mixte et en quelque sorte indécis.

Prenons d'abord les expériences récentes de M. Kobek sur les dérivés du thymol.

L'action du chloroforme, en liqueur alcaline, sur le thymol a fourni à M. H. Kobek, en premier lieu un *aldéhyde parathymotique*. Cet aldéhyde paraît donner naissance à un *alcool parathymotique* (?) pour lequel l'auteur propose la formule atomique :

$$\text{Ɵ}^6H^2(\text{Ɵ}H^3)_{(1)}(\text{Ɵ}H)_{(3)}(\text{Ɵ}^3H^7)_{(4)}(\text{Ɵ}H^2.\text{Ɵ}H)_{(6)}.$$

Ce corps rentrerait dès lors dans la catégorie des alcools aromatiques, en même temps que dans celle des phénols.

En second lieu, un *dialdéhyde* et différents dérivés.

Le dialdéhyde, encore mal étudié, semble néanmoins présenter, dans le groupe du thymol, cette tendance à l'accumulation des fonctions alcooliques, par l'intermédiaire des aldéhydes, que nous avons signalés à plusieurs reprises dans la série grasse.

On peut rappeler également à ce propos la différence qui résulte de la substitution méthylique s'effectuant aux dépens d'un phénol, et non plus sur la benzine elle-même. Dans ce cas il y a éthérification du phénol par l'alcool méthylique, et cet éther phénolique peut à son tour entrer dans la molécule d'un alcool tel que l'alcool anisique

$$C^{16}H^{10}O^4$$

de MM. Cannizzaro et Bertagnini, qu'on peut dès lors rapprocher des alcools aromatiques de la série grasse.

Mais alors c'est, avant tout, un composé à fonction mixte, et, dans la description, nous le retrouverons à côté des corps présentant le même caractère.

Des déductions du même genre sont applicables au groupe des derivés de l'anthracène.

C'est ainsi, par exemple, que l'*anthrahydroquinon* pourrait figurer, à titre d'alcool bitertiaire, à côté des glycols de même fonction. Il représenterait ainsi une variété d'alcools aromatiques dont il resterait à préciser les relations avec les deux noyaux benzéniques. Le diphénol véritable est le chryzasol de M. Liebermann.

Il en est de même de l'*anthranol* de MM. Liebermann et Topf, qui pourrait aussi prendre place à côté des alcools monoatomiques non saturés.

Comme l'antrahydroquinon, il se prépare au moyen de l'anthraquinon.

Ces deux alcools sont d'ailleurs peu étudiés et comme subordonnés à l'anthraquinon lui-même, que l'on a toujours une certaine tendance à considérer comme appartenant à la série aromatique, tandis qu'il n'est vraisemblablement qu'un acétone, et, à ce titre, doit faire retour à la série grasse.

Néanmoins nous avons laissé parmi les dérivés anthracéniques les deux alcools dont il s'agit, mais il était indispensable de poser les réserves qu'on vient de lire et qui n'attendent, pour devenir définitives, que l'appui d'un plus grand nombre de faits du même genre.

Toutes les fois donc que les expériences sont trop peu nombreuses pour entraîner l'évidence à leur suite, il nous paraît préférable de conserver les classifications antérieures, et de ne pas séparer de leurs générateurs, ou du moins du groupe qui leur a donné naissance, les corps sur lesquels nos connaissances demeurent encore trop incomplètes pour permettre de se prononcer avec quelque certitude. Telle est la raison pour laquelle nous placerons à côté de l'anthranol, dans les phénols (? anthracéniques, le méthanthrol et l'hydrocarpol, dont la constitution est trop peu connue pour que l'on s'écarte de l'ordre de dérivation pur et simple.

## SYNTHÈSE DES PHÉNOLS.

Pour la synthèse des phénols, les méthodes auxquelles on a recours diffèrent un peu de celles que l'on emploie pour les carbinols. C'est une conséquence de la structure moléculaire du carbure polyacétylénique qui leur donne naissance.

Bien que la benzine, par exemple, fonctionne comme un carbure saturé, il n'y a pas lieu de songer à substituer HCl à $H^2$, ou Cl à H, et à traiter le produit par la méthode décrite antérieurement pour les dérivés analogues des carbures forméniques. La substitution chlorée s'effectue il est vrai, et même facilement, sur la benzine, mais le produit n'est pas un éther saponifiable par les alcalis, ou susceptible de se transformer en éther acétique comme on l'a fait dans la série grasse.

Il faut donc recourir à des moyens différents, et au besoin détournés.

Par voie directe, la substitution de $(H^2O^2)$ à $(H^2)$ dans la benzine n'est pas impossible en pratique. Il suffit de faire passer des vapeurs de benzine, mélangées de vapeurs d'eau, sur un alcali porté à une haute température pour provoquer la formation du phénol (M. Berthelot), mais le rendement est très faible.

On a donc recours à des produits substitués capables de se transformer ultérieurement en phénols.

Historiquement, il convient de rappeler une association de réactions des plus curieuses, indiquée dès 1849 par M. Hunt, et qui conduit à la synthèse du phénol.

La benzine est d'abord changée en nitrobenzine, puis en aniline, laquelle, sous l'influence de l'acide nitreux, fournit le phénol.

On sait qu'une méthode générale est basée sur cet ensemble de faits, élucidés depuis d'une manière plus complète.

En voici les diverses phases.

1. Le carbure est transformé en produit mononitré,

$$C^{12}H^6 + AzO^6H = H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^5(AzO^4)}_{\text{Dérivé mononitré}}$$

2. Ce dérivé nitré passe, par réduction, à l'état de dérivé amidé,

$$C^{12}H^5(AzO^4) + H^6 = 2(H^2O^2) + \underbrace{C^{12}H^5(AzH^2)}_{\text{Dérivé amidé}}$$

3. Le nitrate de ce dérivé amidé est traité par l'acide azoteux, qui conduit à un nitrate d'un dérivé diazoïque,

$$C^{12}H^5(AzH^2).AzO^6H + AzO^3H = 2(H^2O^2) + \underbrace{C^{12}H^5Az^2.AzO^6}_{\text{Nitrate de derivé diazoïque}}$$

4. Enfin l'ébullition avec l'eau transforme le nitrate ci-dessus en azote, qui se dégage, et en phénol (M. Griess),

$$C^{12}H^5Az^2.AzO^6 + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + Az^2 \quad AzO^6H$$

Cette méthode a servi notamment à M. Kœrner pour effectuer la synthèse de la résorcine.

Une autre méthode de synthèse des phénols, très générale et très pratique, a été découverte en 1867, à la fois par MM. Wurtz, Dusart et Kékulé, qui y sont arrivés en même temps, chacun de son côté.

Elle consiste à transformer d'abord le carbure en acide sulfoconjugué,

$$C^{12}H^4(H^2) + S^2H^2O^8 = H^2O^2 + C^{12}H^4(S^2H^2O^6).$$

Cet acide sulfoconjugué, traité par la potasse fondante, fournit le phénol et un mélange de sulfate et de sulfite,

$$C^{12}H^4(S^2H^2O^6) + 2(KHO^2) = H^2O^2 + C^{12}H^4(H^2O^2) + S^2K^2O^6.$$

Il y a en même temps diverses formations secondaires dans le détail desquelles nous ne pouvons entrer ici.

Cette méthode est d'ailleurs applicable non seulement aux carbures benzéniques, mais aussi aux carbures polyacétyléniques, et à l'acétylène lui-même, ainsi que

l'a montré M. Berthelot en faisant d'une manière très élégante la synthèse du phénol au moyen de l'acide acétyléno-sulfurique. Les résultats de cette méthode sont extrêmement nombreux et importants, et plusieurs procédés, aujourd'hui industriels, sont basés sur ce système de réactions (fabrication de la resorcine, de l'orcine, de l'alizarine, de la purpurine, etc.)

**Formation des phénols multivalents.** — L'accumulation de la fonction phénolique se fait par deux mécanismes bien différents. Pour la plupart des phénols véritables, c'est l'oxydation pure et simple.

C'est ainsi que la benzine ayant donné le phénol, ce dernier fournira à son tour les oxyphénols ou phénols diatomiques (résorcine, hydroquinon, pyrocatéchine), ainsi qu'on le verra plus loin au paragraphe des phénomènes d'oxydation.

On arrive ainsi à la phloroglucine et même, par la dirésorcine, on touche à l'accumulation jusqu'à la tétravalence, par doublement moléculaire.

Ce mécanisme n'est pas le seul, car on doit noter que, pour le groupe des hydroquinons on voit également apparaître le mode de formation que nous avons signalé comme principal pour les carbinols, savoir l'hydrogénation des quinons accompagnée de polymérisation de la molécule, en passant par le groupement des quinhydrons, pour arriver à des corps polyphénoliques.

Cet ensemble de données conduit, en tout cas, à conclure qu'il faut distinguer, dans les phénols multivalents, ceux qui sont monobenzéniques.

Le nombre des fonctions phénoliques dévolues à un seul noyau ne paraît pas pouvoir dépasser trois.

Ce point de vue sera développé plus loin à propos de l'isomérie.

## ISOMÉRIE DANS LES PHÉNOLS

Elle se présente avec une physionomie toute différente de l'isomérie dans les alcools ordinaires. L'isomérie dans les composés aromatiques, en effet, s'envisage habituellement à un point de vue spécial que l'on résume en trois séries caractérisées par les préfixes *ortho*, *méta*, *para*.

Cette isomerie, dite de position, repose sur un ensemble de données empiriques qui se sont peu à peu dégagées d'un grand nombre d'observations, et la notion dont il s'agit a été formulée par M. Kékulé.

Telle quelle, on ne peut lui refuser un intérêt capital en ce qui touche les corps aromatiques.

Comme on l'a dit déjà, l'explication fondamentale repose sur la synthèse de la benzine, qui conduit à la considérer comme constituée par trois molécules d'acétylène intimement soudées.

Les trois groupes d'isomères résultent des relations qui s'établissent entre les agents de la double substitution et les trois molécules, acétyléniques.

Mais parlons d'abord de l'isomérie de position, qui est généralement admise et qui, soit dans le langage, soit dans les formules est d'un usage journalier.

En 1866, M. Kékulé a proposé de représenter la benzine par un hexagone dont chaque sommet serait occupé par un groupe $(CH)'''$; les côtés de l'hexagone servant à indiquer les échanges d'atomicités effectués entre les six carbones, et nécessaires pour que la tétratomicité de chacun d'eux soit satisfaite.

De cette formule hexagonale il a déduit :

1° L'équivalence des six atomes d'hydrogène ;

2° L'existence de trois séries de dérivés bisubstitués de la benzine.

Telle est la base du système.

Aujourd'hui tout le monde s'accorde à dire que cette donnée, hypothétique, et qui n'a jamais été autre chose qu'un *à priori*, ne se trouve pas partout d'accord avec les faits.

Il ne faut donc pas, comme on l'a fait si longtemps, ériger en théorie démontrée cette conception heureuse et féconde il est vrai, quoique inexacte en définitive, pas plus qu'il ne faut méconnaître les services qu'elle a rendus, ne fût-ce qu'en provoquant cette multitude de travaux auxquels elle a servi et peut encore servir de cadre, en y apportant les réserves nécessaires.

C'est en somme « un moyen commode de grouper et de généraliser les faits ».

L'immense variété des dérivés de la benzine, et parmi eux, tous les composés qui se rattachent aux phénols, ont donc été groupés en trois séries auxquelles M. Kœrner a proposé le premier, en 1867, de donner des noms distingués les uns des autres par les préfixes *ortho*, *méta*, *para*.

Telle est la nomenclature usitée pour distinguer les produits isomères par position, et la justification de ce point de vue a provoqué, particulièrement en Allemagne, une quantité réellement prodigieuse de travaux, en accord pour la plupart avec l'hypothèse susdite.

Cet ensemble toutefois n'est pas de nature à trancher définitivement la question de fond.

On sait que dès qu'il s'agit d'établir la constitution des corps, on s'adresse comme sources principales :

1° Aux expériences d'ordre synthétique ;

2° A l'étude des dédoublements ;

3° Et à celle des substitutions.

Nous pouvons y ajouter aujourd'hui les recherches d'ordre thermochimique.

Il est vrai que, pour les corps monobenzéniques, l'étude des dédoublements apporte moins de lumière que dans la série grasse, où les carbures (principalement ceux qui sont secondaires ou tertiaires) se scindent en divers groupes carbonés, par des réactions ménagées.

Dans les composés benzéniques, la stabilité du noyau benzine entrave jusqu'à un certain point les dédoublements.

On tire plus de renseignements de la comparaison des produits de *substitution*, pourvu que, par leur nombre et leur transformation graduée, on puisse passer de l'un à l'autre, et parcourir en quelque sorte tous les termes d'une même série. L'important, en pareil cas, est de ne mettre en œuvre que des réactions régulières, et pas trop destructives, afin d'éviter autant que possible les transpositions moléculaires.

C'est surtout dans cette direction que les travaux dont nous avons signalé le grand nombre ont été exécutés.

Quant à la notion de synthèse, il ne semble pas qu'on en ait, jusqu'ici, tiré tout le parti possible. Il est vrai qu'elle a besoin de se compléter par des notions thermochimiques, ainsi que nous le verrons plus loin.

En tout cas la synthèse fondamentale de la benzine elle-même domine, on peut le dire, la situation tout entière : c'est le point de départ.

Montrons d'abord qu'elle implique tout d'abord la notion de symétrie qui fait le fond de la théorie de M. Kékulé, sans préjuger si cette symétrie s'étend à tous les hydrogènes considérés individuellement, ou bien seulement deux à deux, par couples faisant partie de chaque molécule acétylénique.

En développant les conséquences de la synthèse de la benzine de M. Berthelot, et transportant dans les formules la notion triacétylénique, il est facile de rendre compte de toutes les isoméries, et en particulier d'établir la correspondance avec les dérivés *ortho*, *méta* et *para* de la notation atomique. Il serait même possible d'arriver à noter par des chiffres la situation possible ou probable des différents groupes substitués dans la benzine. On aurait ainsi des symboles chiffrés pour chaque composé dérivé de la benzine. Mais la chose est faite depuis longtemps dans la notation atomique avec tous les développements désirables.

Il nous paraît donc inutile d'adapter ces isoméries de position à la notation équivalentaire, qui garde comme on sait une allure plus réservée.

Cette prudence est surtout indiquée quand on se rappelle que, sous des influences même très légères, certains corps modifient profondément leur constitution à ce point de vue.

Une élévation de température de 100 degrés, ou moins encore, suffit à passer de l'orthosérie dans la parasérie, et ainsi de suite. Que dire alors des fusions potassiques, fournissant tel ou tel dérivé, dont on part pour établir la classification?

Ajoutons immédiatement que les déductions, trop hâtivement tirées, en un sujet aussi délicat, d'expériences dont la portée avait été tout d'abord exagérée, sont aujourd'hui abandonnées par la majeure partie des chimistes.

Aussi ce qui résulte des travaux les plus récents, en ce qui concerne l'isomérie dite de position, c'est que la concordance de l'hexagone de M. Kékulé avec la masse énorme de faits qu'il était destiné à expliquer est une pure affaire de coïncidence. Il n'y a de réel qu'une question de symétrie, et les longs développements dont on s'est servi pour démontrer la certitude presque infaillible de ce mode de représentation, sont aujourd'hui reconnus sans fondement.

Du moment qu'il en est ainsi, n'est-il pas permis de se demander si la donnée actuelle résistera mieux que sa devancière à l'épreuve du temps, de la critique et surtout des faits nouveaux?

D'ailleurs, la formule dite prismatique (ou étoilée), en faveur à l'heure présente, comment se comporte-t-elle vis-à-vis du groupe de la naphtaline? On sait qu'à cet égard il existe entre les deux systèmes une sorte d'incompatibilité.

La voie n'est pas libre, et de sérieuses objections se dressent dès qu'on cherche à poursuivre un peu loin les conséquences.

En somme, toutes ces données sont plutôt empiriquement connues que démontrées d'une manière complète. Et nous exposerons plus loin tout un ensemble de faits desquels il résulte que l'équivalence des six hydrogènes de la benzine a besoin de confirmation.

Nous ne parlons pas seulement des expériences que M. Fittica a publiées notamment sur la substitution bromée et les différences entre produits monosubstitués isomériques, dérivés de la benzine. Les données dont il s'agit résultent de l'étude thermique de la neutralisation des phénols mono et polyatomiques, ainsi que de celle de la substitution bromée dans ces mêmes phénols.

Or, si l'on vient à mettre en doute que les six hydrogènes soient rigoureusement équivalents, les trois séries *ortho, méta* et *para*, des composés bisubstitués de la benzine deviennent simplement une convention commode à employer dans le langage, mais leur signification théorique est singulièrement réduite.

Au surplus les chimistes, même les plus fervents pour les idées atomiques, ne sont pas sans exprimer certains scrupules de ce genre.

M. Kékulé lui-même, l'auteur du fameux hexagone, a senti, pour ainsi dire dès l'origine, les inconvénients qui en résultent, et il en est même arrivé à assigner à la benzine, comme schéma représentatif de l'état moyen des atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule benzénique, la figure

```
         CH
   CH  /    \  CH
      |      |
   CH  \    /  CH
         CH
```

qui diffère de la figure classique par l'absence des doubles liaisons (ce qui implique un point capital, à savoir qu'elle présente le carbone comme triatomique).

Nous n'avons pas besoin de dire que de ce seul fait, elle est radicalement écartée par l'école atomique. Elle suffirait à renverser tout le système.

On voit qu'à toutes les formules atomiques ou analogues, basées sur la tétratomicité du carbone, sur l'équivalence des six hydrogènes de la benzine et sur les trois séries isomères dans les composés aromatiques, il serait possible d'opposer la question préalable, avant de les admettre définitivement.

La question fondamentale n'est pas encore élucidée. Telles quelles néanmoins, elles sont d'un usage courant, et utiles surtout pour abréger les énoncés.

Les formules avec positions chiffrées en particulier sont véritablement commodes, et nous en userons fréquemment, tout en leur attribuant une signification plus restreinte et qu'il est facile de déduire des considérations qui précèdent.

Quant aux figures schématiques à employer pour représenter la structure des dérivés aromatiques, aucune n'est complètement satisfaisante, et il s'est introduit à cet égard une sorte de compromis, de transaction provisoire. En attendant que les faits se soient prononcés, et que l'on puisse les faire cadrer avec l'un ou l'autre schéma, on s'accorde à représenter couramment le noyau benzine par un hexagone pur et simple, en supprimant même les carbones des six sommets et se contentant d'indiquer les groupes substitués avec leur place.

C'est ainsi que les trois isomères bisubstitués $C^6H^4.A.A$ seront représentés par

Orthodérivé. Métadérivé. Paradérivé.

On ne retient que la notion de symétrie, unie à celle du noyau benzine.

**Thermochimie.** — Passons maintenant aux faits d'ordre thermochimique.

Les phénols monobenziniques et certains de leurs dérivés (les acides oxybenzoïques entre autres) offrent la propriété de donner, avec trois molécules de brome, des composés de substitution tribromés, qui cristallisent pour la plupart, et servent souvent, comme on sait, à caractériser et même à doser cette catégorie de phénols.

En présence d'un excès de brome, un quatrième hydrogène est substitué; mais dans des conditions très différentes, ainsi que cela résulte des récentes déterminations de M. E. Werner, qui a constaté que pour le phénol tétrabromé, en particulier, il suffit d'agiter le produit avec une solution d'iodure de potassium pour voir immédiatement l'iode mis en liberté:

$$C^{12}H^2Br^4O^2 + 2KI = I^2 + KBr + C^{12}H^2Br^3KO^2.$$

ainsi que le montre facilement un dosage de l'iode au moyen de l'acide sulfureux.

Le tribromo-phénol ne donne pas lieu à cette réaction, qui cesse de se produire aussitôt que le tétrabromo-phénol est détruit.

Il est dès lors manifeste que, des quatre équivalents de brome, le dernier est engagé dans la molécule à un état très différent des trois autres.

C'est aussi ce qui résulte de l'étude thermique qui fait voir, en tenant compte des résultats obtenus par MM. Berthelot et Werner pour les trois équivalents d'hydrogène du phénol, que la substitution du premier équivalent de brome dégage $26^{cal},3$; celle du second $20^{cal},0$; celle du troisième $22^{cal},1$ et celle du quatrième, seulement $5^{cal},3$.

Déjà, l'étude des substitutions bromées dans les phénols polyatomiques avait permis à MM. Berthelot et Werner de constater que la substitution successive de $Br, Br^2, Br^3$ dans le phénol provoque une variation moyenne de $+10^{cal},5$ par chaque Br substitué à l'hydrogène, en s'arrêtant au troisième bien entendu, le quatrième Br dégageant une quantité de chaleur beaucoup plus faible.

En outre, de cette valeur $+10^{cal},5$ rapprochée de celle qui résulte de la formation de l'acide bromhydrique, il semble permis de conclure que la substitution des haloïdes dans les phénols n'a pas lieu en vertu d'une opération directe mais bien à la suite, d'une double décomposition, et aux dépens de l'énergie qui provient de la formation de l'acide bromhydriqne. Quant aux termes supérieurs à trois de la substitution bromée, on voit que la combinaison est beaucoup moins stable que pour les trois premiers équivalents C'est du reste ce que faisaient pressentir des expériences antérieures sur l'isomérie des bromophénates de brome avec les bromophénols de substitution élevée.

De même pour les chlorophénols.

Le chlore, le brome paraissent, dans ces circonstances, se diviser en deux séries, selon qu'ils sont substitués dans le noyau benzine lui-même ou dans l'eau phénolique.

Car on peut rapprocher de ces données thermiques les expériences de M. Bénédikt sur le tribromophénol bromé dont il vient d'être question.

Si l'on admet pour le tribromophénol la formule atomique

$$C^6H^2.(OH)(_1)Br(_2)Br(_4)Br(_6),$$

on reconnaît à première vue que les trois molécules de brome sont substituées dans les trois molécules d'acétylène de la benzine, en alternant avec les places que peuvent occuper les oxhydryles, et qu'occupe en tout cas OH $(_1)$.

Dans un pareil composé, les autres bromes peuvent être substitués dans l'eau (à l'état d'acide hypobromeux (?)) ou bien s'intercaler entre la première série de substitution ternaire que nous venons d'indiquer.

Il semble que le *tribromophénate de brome* de M. Bénédikt soit dans le premier cas, et le *tétra bromophénol* dans le second.

En tout cas, ces deux isomères, produits dans des conditions très différentes, endent à établir des différences entre les deux séries, ternaires chacune, correspondant à la constitution triacétylénique de la benzine.

Et il y a, comme on sait, plusieurs composés de ce genre conduisant à des conclusions analogues.

De toute façon, cet ensemble de faits ne vient pas à l'appui de l'hypothèse de l'équivalence des six hydrogènes de la benzine.

Ces conclusions sont fortement appuyées par les nouvelles recherches dont il nous reste à parler.

L'étude des chaleurs de neutralisation des principaux phénols polyatomiques donne lieu, en effet, à des déductions fort curieuses, tirées des observations de MM. Berthelot et Werner.

Il s'agit du dégagement de chaleur qui accompagne l'addition progressive de la soude.

1. *Phénols diatomiques.* — Pour la *résorcine* voici les principales données thermiques :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Résorcine.}}$ (1 Éq. = 3 lit.) + NaO (1 éq. = 2 lit.) dégage | | | $+8^{cal},226$ |
| — | — | + un second éq. NaO, 2 lit. dégage | $+7\ \ ,359$ |
| — | — | + un troisième éq. NaO, 2 lit. dégage | $+0\ \ ,705$ |
| | | Total. . . . . | $+16^{cal},290$ |

L'action directe de 3 1/2 équivalents de soude sur un équivalent de résorcine a donné $+16^{cal},397$, nombre sensiblement identique avec le précédent, et en parfait accord avec les déterminations inédites de M. Calderon sur le même sujet.

La résorcine dégage donc, dans sa neutralisation, sensiblement le double de la

chaleur dégagée par le phénol; elle se comporte par conséquent comme deux molécules de phénol inséparablement unies; *c'est le type des phénols diatomiques.*

Dans les mêmes conditions l'*orcine* dégage :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Avec le premier équivalent de soude | | ........ | $+8^{cal},246$ |
| Avec le second | — | — ......... | $+7\ ,029$ |
| Avec le troisième | — | — ......... | $+0\ ,425$ |

La dernière moitié du troisième équivalent ne provoquant aucun dégagement de chaleur (ainsi qu'il en est pour la résorcine).

En résumé l'*orcine est donc* de tout point *comparable à la résorcine.*

Pour l'*hydroquinon*, la neutralisation par la soude donne :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Avec le premier équivalent de soude, un dégagement de. | | | $+8^{cal},001$ |
| Avec le second | — | — ..... | $+6\ ,361$ |
| Avec le troisième | — | — ..... | $+1\ ,199$ |
| Avec le quatrième | — | — ..... | $+0\ ,000$ |
| | | Total. . . | $+15^{cal},561$ |

La dissociation du composé bibasique s'accentue un peu plus que pour l'orcine et la résorcine.

Avec la *pyrocatéchine*, la neutralisation donne :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pour le premier équivalent de soude | | ....... | $+6^{cal},257$ |
| Pour le second | — | — ........ | $+1\ ,405$ |
| Pour le troisième | — | — ........ | $+0\ ,605$ |

Ces résultats séparent nettement la pyrocatéchine de ses deux isomères, qui fonctionnent nettement comme des *diphénols*.

La pyrocatéchine, au contraire, se présente ici comme *monophénol monoalcool.* En tout cas, le composé disodique est dissocié par l'eau presque dans les mêmes conditions que les alcoolates.

Il convient de remarquer à l'instant même que la pyrocatéchine appartient à l'orthosérie, c'est-à-dire que les deux substitutions sont contiguës, ce qui revient à dire qu'elles s'effectuent peut-être dans la même molécule acétylénique, ce qui n'existe pas pour l'hydroquinon ni pour la résorcine.

D'autre part l'hydroquinon, doué de propriétés spéciales, paraît avoir une structure différente de celle de la résorcine, ainsi que le fait pressentir l'étude thermique de la substitution bromée, mais c'est un sujet qui appelle de nouvelles expériences.

2. *Phénols triatomiques.* La *phloroglucine*, neutralisée par la soude a fourni les résultats ci-dessous :

| | |
|---|---|
| Pour le premier équivalent de soude, dégagement de . | $+8^{cal},347$ |
| Pour le second — — . . . . . | $+8\ ,386$ |
| Pour le troisième — — . . . . . . . | $+1\ ,536$ |
| Pour le quatrième — — . . . . . . | $+0\ ,000$ |
| Total. . . . . . | $+18^{cal},269$ |

Deux équivalents de soude passent à l'état de phénate et un à l'état d'alcoolate. La phloroglucine dès lors serait un diphénol-alcool.

Il en est de même, et à plus forte raison, pour le *pyrogallol*, qui donne :

| | |
|---|---|
| Avec le premier équivalent de soude un dégagement de. | $+6^{cal}.397$ |
| Avec le second — — . . . . . . . | $+6\ ,386$ |
| Avec le troisième — — . . . . . . . | $+1\ ,021$ |
| Avec le quatrième — — . . . . . . . | $+0\ ,000$ |

Les valeurs sont plus faibles que pour la phloroglucine mais les phénomènes sont tout à fait parallèles.

C'est le moment de remarquer ici que les deux phénols triatomiques phloroglucine et pyrogallol, d'après les données actuellement admises, appartiennent l'un à la série ortho et à la série para (pyrogallol 1. 2. 4), l'autre à la série para et à la série meta (?) (phloroglucine 1. 4. 5. ou 1. 3. 4.). Dans tous les cas, la substitution est contiguë pour deux molécules aqueuses dans le pyrogallol. Et même aussi pour la phloroglucine. Quant au triphénol dimétadioxyphénol 1, 3, 5, il est inconnu.

A ne consulter que les probabilités, ce phénol triatomique (1, 3, 5) doit jouir de la véritable fonction triphénolique, la substitution étant non contiguë, c'est-à-dire chaque molécule d'eau se trouvant fixée sur une molécule acétylénique distincte.

C'est le type régulier.

Tandis que la fonction phénolique s'atténue de plus en plus à mesure que la substitution est de plus en plus contiguë, comme on le voit dans la pyrocatéchine (1, 2) et dans le pyrogallol (1, 2, 4) diphénol-alcool.

Telles sont les données d'ordre thermique à signaler à l'heure actuelle sur ce sujet curieux et délicat.

Il y a là tout un ordre de faits que la notation atomique, telle qu'on l'emploie actuellement, ne prévoit ni ne traduit dans son langage.

Et le moins qu'on puisse faire est donc de dire, avec M. Berthelot.

« En tout cas, l'importance des mesures thermochimiques pour établir la vraie fonction des séries d'isomères aromatiques est manifeste. »

Cet ensemble de données constitue en même temps l'explication la plus satisfaisante que l'on connaisse quant à présent de ce résultat, empiriquement constaté, que sur un noyau benzénique il n'est pas possible d'effectuer la substitution hydroxylée au delà de trois, sans sortir du caractère phénolique. Le second hydrogène de chaque molécule d'acétylène présente des aptitudes distinctes.

A vrai dire, le phénose de M. Carius reste en dehors de cette proposition générale, mais ce composé, incomplètement étudié d'ailleurs, paraît se rattacher au groupe des composés d'addition de la benzine.

En résumé l'étude de la constitution du noyau benzénique est à reprendre et à

développer à partir de la notion triacétylène, déduite de la synthèse, et poursuivie dans toutes ses conséquences, en s'éclairant en particulier des lumières fournies par la thermochimie.

Pour le moment, on se trouve en présence d'une immense quantité de matériaux accumulés, et même déjà classés, mais non encore définitivement mis en place.

La chimie est à refaire ou plutôt à compléter ; non pas qu'il s'agisse d'abandonner un seul des faits que nous a appris l'expérience, mais jusqu'ici on n'a pour ainsi dire envisagé que deux ou trois des points de vue possibles, et le moment n'est pas loin où les théories actuelles paraîtront insuffisantes.

Aussi, malgré ses merveilleux développements, la science chimique est elle encore presque à l'état embryonnaire. Sa base, surtout, a besoin d'être élargie. Et peut-être que l'une des plus importantes des conquêtes de l'heure actuelle sera d'avoir montré le chemin immense qui lui reste à parcourir, et aussi la voie dans laquelle on peut espérer de trouver le complément dont il est facile aujourd'hui de reconnaître la nécessité, en même temps que l'importance.

## TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES

Il n'est pas possible de terminer ce qui a trait à l'isomérie des phénols et de leurs dérivés, sans dire un mot des *transpositions moléculaires*, qui font passer un dérivé phénolique d'une série dans une autre. Ces changements, très fréquents dans l'étude des composés aromatiques, rappellent, mais avec un caractère spécial, ce que nous avons vu déjà dans la série grasse relativement au passage, par une voie plus ou moins directe, d'un alcool primaire à un alcool secondaire ou tertiaire, et inversement (V. p. LI).

Dans les dérivés des phénols, ce qui domine c'est la formation simultanée des isomères des trois séries dans une même réaction.

Mais si l'on veut s'attacher à montrer les analogies, on trouvera facilement dans le changement de *position* d'un élément substitutif (chlore, brome, etc.) passant d'une molécule acétylénique à une autre, ou, dans une même molécule acétylénique, d'un hydrogène à un autre, toutes les explications possibles au point de vue théorique.

Ceci, bien entendu, en partant de la benzine considérée comme triacétylène, et en s'aidant des notions thermiques qui permettent de prévoir qu'un dégagement de chaleur, survenant ultérieurement, transformera un composé produit avec un dégagement relatif moindre (ortho, méta), en un autre dont le dégagement thermique est plus considérable (para), toujours en vertu du principe du travail maximum.

Dans la théorie atomique pure, on rencontre un peu plus de difficulté, et l'explication en est d'autant plus difficile à fournir que, dans certains cas, les atomicités sont satisfaites, et le composé amené, par cristallisation, à un état stable et défini.

Même quand il en est ainsi, les transformations sont possibles sans autre intervention que celle d'une élévation, souvent peu considérable, de la température.

L'acide phénylsulfurique ou le phénylsulfate de M. Baumann est dans ce cas.

Il passe à l'état de para sulfophénate à 100°, quand il est en solution. Et quand il est à l'état solide, une température de + 150° environ suffit à effectuer cette même métamorphose.

L'influence des circonstances thermiques est ici de toute évidence.

D'autre part, ce genre de phénomènes n'a rien d'exceptionnel.

Au contraire, il est presque la règle dans les composés aromatiques : ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer à propos des alcools ordinaires, chaque formation est un équilibre complexe, comportant plusieurs réactions distinctes.

Aussi les isomères prennent-ils simultanément naissance dans la plupart des préparations dont nous aurons à donner plus tard la description.

Laissant de côté l'acide phénylsulfurique de M. Baumann, si instable en somme qu'il peut paraître une exception, parlons des composés dont la préparation est régulière et facile, et les propriétés stables et définies.

Déjà l'on voit qu'il est possible de passer de la série *ortho* à la série *méta* ou *para*, par une simple variation de température, puisque l'on constate, à froid, la formation de l'acide orthosulfophénolique tandis que à + 100° c'est l'acide parasulfophénolique presque seul qui prend naissance (M. Kékulé).

D'une manière générale, la para série correspond au dégagement maximum de chaleur.

L'acide nitrique, agissant sur le toluène, donne plus de paranitrotoluène quand la température s'élève ou que l'acide est plus concentré (M. Rosensthiel).

De même le salicylate de potasse devient paraoxybenzoate quand on chauffe davantage. Inversement, pour les nitrophénols l'élévation de température augmente la quantité de l'orthodérivé au détriment du composé para (M. Kœrner).

M. Fritsche a remarqué également que quand on fait agir l'acide nitrique étendu sur le phénol, il se forme un mélange d'ortho et de paranitrophénol, la proportion du dernier étant d'autant plus grande que la température est maintenue plus basse (M. Goldstein).

Il semble aussi que les dérivés de la série para soient plus facilement oxydables que les composés ortho ou méta.

Notons enfin que, dans la nature, les composés de la métasérie ne se rencontrent que d'une manière tout à fait exceptionnelle.

De fait, les composés naturels qui appartiennent à la catégorie des phénols (le plus habituellement leur fonction est phénolique mixte) font en même temps partie de la série ortho et de la série para ; les méta dérivés sont tout à fait rares.

On sait qu'une remarque analogue s'applique aux produits polysubstitués artificiels de la benzine. En particulier on ne connaît pas le triphénol $C^6H^3(OH)^3$ (1, 3, 5); la phloroglucine, qui s'en rapproche le plus, est probablement un composé méta-para (1, 3, 4).

En dehors de ces formations, déjà nombreuses, il existe tout un ensemble de faits des plus curieux et qui, suivant les conditions de l'opération, donnent naissance par synthèse aux phénols mono ou polyatomiques. Tels sont les produits de la fusion potassique appliquée à la préparation ou à la transformation des phénols par accumulation de la fonction.

On sait qu'il faut entendre par là les réactions opérées sous l'influence de la potasse fondante agissant sur les acides sulfoconjugués, ou encore sur les dérivés chlorés, bromés ou iodés des phénols.

L'équilibre qui s'établit en pareil cas est ordinairement très complexe.

Non seulement les phénols isomériques prennent naissance, mais on se trouve

parfois en présence de plusieurs classes de phénols différents par leurs atomicités.

Citons l'action de la soude fondante sur le phénol employé directement, ou formé dans la réaction même aux dépens d'un sulfobenzinate alcalin.

Cette réaction a été étudiée par MM. Barth et Schrœder, qui ont constaté la formation successive de la pyrocatéchine et de la résorciné, puis de la phloroglucine (la potasse paraît-il ne saurait être ici substituée à la soude).

Parmi les produits qui résultent de ce traitement par fusion avec les alcalis, on a en outre signalé la présence de la dirésorcine,

$$C^{24}H^{10}O^8 + 2(H^2O^2),$$

corps intéressant, qui peut donner naissance à un éther tétracétique, et aussi à un dérivé substitué hexanitrique (M.M. Benedikt et Julius).

Une formation du même genre permet de passer de l'oxyanthraquinon à l'alizarine, et des dioxyanthraquinons aux trioxyanthraquinons, etc.

Dans toutes ces réactions oxydantes, on assiste à l'accumulation de la fonction phénol par des mécanismes plus ou moins compliqués.

Finalement on arrive aux acides correspondants, citons l'exemple du paracrésylol qui, vers + 300°, donne par fusion potassique le paraoxybenzoate potassé, avec dégagement d'hydrogène (M. L. Barth).

$$\underbrace{C^{12}H^2(C^2H^4)(H^2O^2)}_{\text{Paracrésylol}} + 2(KHO^2) = \underbrace{C^{12}HK(C^2O^4)(KHO^2)}_{\text{Paraoxybenzoate de potassium potassé}} + H^6$$

## PROPRIÉTÉS ET RÉACTIONS GÉNÉRALES

Nous dirons peu de chose des propriétés physiques.

Les comparaisons doivent avoir lieu entre composés pris dans la même série. Faute de quoi un dérivé orthobromé d'un phénol peut bouillir à une température inférieure à celle d'un dérivé chloré du même phénol, mais appartenant à une autre série (para).

Les plus fusibles sont les orthodérivés, viennent ensuite les composés de la méta série, et enfin les paradérivés.

Ces derniers, on le voit, paraissent correspondre, dans la série grasse, aux alcools primaires, formés avec un dégagement de chaleur plus considérable.

Pour les points d'ébullition, les plus bas sont toujours ceux de la série ortho, mais, entre les méta et les paradérivés, l'écart est moins sensible.

Certains résultats accusent à ce sujet des différences très marquées.

C'est ainsi que l'orthochlorophénol bout à 11 degrés au-dessous du phénol lui-même, et 40 degrés plus bas que le parachlorophénol.

La stabilité relative des trois séries d'isomères, bien que plus difficile à déterminer puisqu'elle est, dans la plupart des cas, fonction de la température, paraît néanmoins plus grande pour les paradérivés et pour les composés ortho, que pour les corps de la méta série dont la formation, dans une réaction donnée, est ordinairement la moins facile et la moins abondante.

**Propriétés chimiques.** — Les phénols présentent un ensemble de caractères qui les distinguent des alcools.

C'est ainsi que les hydracides réagissent difficilement ou pas du tout. L'acide chlorhydrique ne donne pas directement l'éther chlorhydrique.

L'oxydation ne fournit ni aldéhydes ni acétones (sauf pour certains phénols bivalents, quinons des hydroquinons, ce qui représente une formation à part).

D'autre part, les combinaisons avec les alcalis anhydres ou hydratés sont plus faciles.

L'alcool ordinaire ne fournit d'alcoolates qu'avec les métaux ou oxydes alcalins et alcalino-terreux.

Les phénols donnent la série complète des phénates métalliques.

Le phénol est effectivement comparable, au point de vue thermique, aux acides faibles. En tout cas, le dégagement de chaleur est notablement supérieur à celui des alcoolates de la série grasse.

Il faut distinguer, évidemment, les phénates proprement dits (c'est-à-dire formés avec élimination d'hydrogène, d'avec les combinaisons moléculaires où le phénol et l'alcali se juxtaposent sans élimination d'eau. Ces dernières sont très peu stables, et la distillation en sépare la presque totalité du phénol.

De même la combinaison ammoniacale perd son alcali sous l'influence d'une faible élévation de température.

*Données thermochimiques.* — La chaleur de formation des phénates alcalins (potasse et soude), ou alcalino-terreux (chaux, baryte), est voisine de $7^{cal},4$.

Le phénol s'écarte donc, à cet égard, des alcools pour se rapprocher des acides, sauf la grandeur de la variation thermique, qui est environ la moitié de celle des acides forts.

Avec l'ammoniaque, le dégagement est beaucoup plus faible (2 calories environ). Le phénate d'ammoniaque se produira donc de préférence par double décomposition, surtout si un acide fort trouve, dans le double échange, l'occasion de se combiner à une base forte, c'est-à-dire avec un dégagement de chaleur considérable.

Notons enfin que le phénate d'ammoniaque paraît susceptible de se décomposer, au moins partiellement, en présence de l'eau, ce qui le rapprocherait un peu des alcoolates alcalins.

Enfin les phénols sont remarquables par la facilité avec laquelle ils se prêtent à tous les genres de substitution, et particulièrement à la substitution nitrée, si exceptionnelle dans les alcools de la série grasse.

Ces substitutions peuvent, d'ailleurs, s'effectuer soit sur l'hydrogène du noyau benzine, soit dans l'eau phénolique elle-même. Et il conviendrait de distinguer ces deux genres de substitution toutes les fois qu'on est positivement en état de le faire.

C'est ainsi que le phénol pentachloré peut, si l'on veut, être envisagé comme un produit hexa substitué de la benzine.

Et que dans le picrate de potasse les trois molécules $AzO^4$ sont fixées sur le

noyau benzine, tandis que le potassium remplace un hydrogène de l'eau phénolique.

Cette aptitude remarquable à se prêter à une grande variété de substitutions est l'une des caractéristiques des composés aromatiques. L'examen comparatif de ces nombreux produits a donné lieu à des remarques de tout genre.

Nous ne dirons un mot ici que de ce qu'on a appelé l'*influence d'orientation relative* des différents groupements univalents.

En théorie atomique, on admet que, de tous les atomes ou groupes d'atomes qui peuvent remplacer H dans la benzine, c'est l'oxhydryle (OH) qui présente l'influence d'orientation la plus grande.

Dans cet ordre d'idées, l'influence prépondérante de l'oxhydryle une fois admise, après lui viendraient le brome et l'amidogène $AzH^2$, etc., les termes suivants de la série étant assez indéterminés.

Cette influence d'orientation paraît tirer une explication probable de l'aptitude, marquée dans les phénols, à présenter la substitution hydroxylée dans une seule molécule acétylénique à la fois, le maximum étant trois molécules d'eau phénolique pour un noyau benzine. Il faut bien, dès lors, qu'il y ait trois places en quelque sorte marquées pour être occupées de préférence par l'hydroxyle, et même par la vapeur nitreuse $AzO^4$, par $AzO^2AzH^2$, et ainsi de suite, les haloïdes étant naturellement les plus susceptibles de remplacer l'un quelconque des six hydrogènes.

Si maintenant nous voulons venir aux analogies entre les alcools et les phénols, on les trouvera en particulier dans la formation des éthers, que l'on obtient habituellement au moyen des chlorures acides

$$C^{12}H^6O^2 + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure acétique}} = HCl + \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther acétique}}$$

$$2(C^{12}H^6O^2) + \underbrace{C^2O^2Cl^2}_{\substack{\text{Oxychlorure}\\ \text{de carbone}}} = 2(HCl) + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^2H^2O^6}_{\text{Éther carbonique}}$$

$$3(C^{12}H^6O^2) + \underbrace{PhCl^3O^2}_{\substack{\text{Oxychlorure}\\ \text{de phosphore}}} = 3(HCl) + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^4\\C^{12}H^4\\C^{12}H^4\end{matrix}\right\} PhH^3O^8}_{\text{Éther phosphorique}}$$

De ces types de réactions éthérées, on peut rapprocher encore un mode général de formation des éthers siliciques des phénols, qui consiste à mettre en présence, à chaud, les phénols avec le tétrachlorure de silicium.

On obtient des éthers tétralcooliques des phénols. C'est ainsi que MM. Martini et Weber ont dernièrement préparé les éthers siliciques, tétraphényliques, tétracrésyliques (para), etc., qui distillent sans décomposition à une température élevée.

Enfin la production d'éthers mixtes est également possible, qu'elle ait lieu entre deux molécules de phénols.

$$2(C^{12}H^6O^2) \quad - \quad H^2O^2 \quad \underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Éther proprement dit du phénol}}$$

ou bien entre une molécule phénolique et une molécule carbinolique (ce qui constitue un terme de passage).

Ces formations sont très nombreuses. Exemple :

$$C^{12}H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^6O^2)}_{\text{Phénéthol}}$$

Toutefois il convient de remarquer que, dans les éthers mixtes de la série grasse, l'oxydation, et autres réactions énergiques, font reparaître les alcools qui ont servi de point de départ, tandis que les éthers mixtes purement aromatiques donneront de préférence des dérivés dans lesquels les deux molécules initiales demeurent confondues.

Quant aux considérations générales relatives à l'éthérification des phénols et aux conséquences qui en découlent, nous renvoyons à ce qu'on a vu (p. LXXXIII) à propos des recherches de M. Menschutkin.

Nous rappelerons seulement que c'est à la suite de ses recherches sur l'éthérification du phénol et du thymol que M. Berthelot a été conduit à ériger les phénols en une classe nouvelle, distincte des alcools.

**Oxydation des phénols.** — En général elle se fait assez facilement. Les phénols multivalents montrent, en particulier, une tendance marquée à l'absorption de l'oxygène dès la température ordinaire, surtout en liqueur alcaline (acide pyrogallique, phloroglucine, etc.). Les phénols monovalents résistent mieux, mais en tout cas s'attaquent beaucoup plus vite que les dérivés par substitution, chlorés, bromés, nitrés, etc., qui ne cèdent qu'aux influences les plus énergiques, en se scindant brusquement en trois groupements (toujours les trois acétylènes) aboutissant à l'acide oxalique ou à l'acide carbonique.

Cette oxydation des monophénols devient plus régulière quand on agit sur les éthers mixtes des phénols.

C'est ainsi que le paracrésylol, traité par le bichromate et l'acide acétique, ne donne pas d'acide paraoxybenzoïque, tandis que l'éther méthylique du même phénol fournit dans les mêmes conditions de l'acide anisique (ou méthylparaoxybenzoïque) (M. Kœrner).

Si le carbure aromatique, duquel dérive le phénol, est lui-même secondaire ou tertiaire (ou bien, en langage atomique, s'il contient des chaînes latérales), les carbures fixés sur le noyau benzinique sont oxydés les premiers. Et, s'il y en a plusieurs, on tend à admettre que les chaînes latérales occupant la position ortho par rapport à (ƟH) sont attaquées avant les autres (M. Jacobsen).

L'oxydation peut s'effectuer encore dans d'autres conditions. Citons l'action de l'eau oxygénée sur le phénol qui a donné à M. Martin divers produits parmi lesquels il faut citer en première ligne la pyrocatéchine $C^{22}H^6O^4$ et son isomère l'hydroquinon.

L'action oxydante de la potasse sur la résorcine, qui conduit à la phloroglucine (peut-être par l'intermédiaire de la dirésorcine, dont la molécule ne paraît pas encore définitivement fixée, non plus que sa plurivalence phénolique), nous montre dans tous les cas comment l'oxydation accumule la fonction phénolique sur une même molécule de phénol, c'est-à-dire de benzine.

L'acide nitrique agit sur les phénols soit comme oxydant, et c'est le cas le plus rare, soit comme agent de substitution pour donner naissance à un grand nombre de dérivés nitrés.

Nous nous bornons à signaler cette formation, dont on constatera un très grand nombre d'exemples. Ces nombreux dérivés nitrés, soumis à l'action des agents réducteurs, passent à l'état de dérivés nitreux, puis de dérivés amidés correspondants.

Suivant la nature des réducteurs employés et celle des dérivés nitrés eux-mêmes, on constate des différences assez sensibles dans la facilité avec laquelle s'effectue la réduction.

Quant à l'acide nitreux, il fait passer les phénols à l'état de dérivés diazoïques.

**Réducteurs.** — Sans s'occuper uniquement des dérivés nitrés des phénols, les agents réducteurs peuvent exercer leur action d'une manière plus générale sur les dérivés, quels qu'ils soient, des phénols et sur les phénols eux-mêmes.

Dans ce cas, c'est l'acide iodhydrique concentré dont on se sert, en réitérant au besoin l'action de cet acide : on parvient à réduire et transformer les phénols, comme les autres composés aromatiques, en carbures saturés de la série grasse (M. Berthelot).

Quelques cas particuliers sont encore à noter dans les phénomènes de réduction.

Tel est celui des quinons passant à l'état d'hydroquinons.

Les quinons-hydroquinons constituent une sorte de catégorie à part. Nous en parlerons plus au long au chapitre de l'hydroquinon $C^{12}H^6O^6$, type du groupe.

Rappelons seulement les réactions principales, savoir :

1° L'hydrogénation des quinons pour former les hydroquinons.

2° La production des quinhydrons par combinaison des quinons avec les hydroquinons.

Cette formation, intermédiaire en somme, présente ici une stabilité remarquable. Les principaux exemples connus cristallisent facilement et présentent des colorations très vives et remarquables.

Cette aptitude des quinons à se combiner avec le phénol multivalent auquel ils donnent naissance peut se manifester à l'égard des autres phénols.

Le pyrogallol, par exemple, peut se combiner au quinon pour donner la *pyrogalloquinone*, comme l'a fait voir M. Wichelhaus.

$$\underbrace{2(C^{12}H^4O^4)}_{\text{Quinon}} + \underbrace{2(C^{12}H^6O^6)}_{\text{Pyrogallol}} = C^{12}H^6O^4 + \underbrace{C^{36}H^{14}O^{14}}_{\text{Pyrogallo-Quinon}}$$

Une réaction du même genre s'effectue en remplaçant le quinon par l'acétone. On arrive alors à la *galloacétonine* (M. Wittemberg).

Et même un aldéhyde à fonction complexe, comme la vanilline, peut se combiner avec le pyrogallol ou la phloroglucine pour former des combinaisons analogues (M. Etti).

D'autre part le doublement de la molécule par hydrogénation peut aller plus loin.

Citons l'hydroquinon $C^{16}H^{10}O^8$, ou plutôt le quinon $C^{16}H^8O^8$, qui en dérive et provient lui-même de l'éther diméthylique du pyrogallol (M. Hoffmann).

Il nous offre un spécimen de ce doublement de la molécule des aldéhydes ou quinons, donnant par hydrogénation des alcools d'atomicité de plus en plus élevée

Ce quinon

$$C^{16}H^8O^8$$

fixe d'abord $H^2$ pour donner un hydroquinon (alcool tétratomique)

$$C^{16}H^8O^8 + H^2 = C^{16}H^{10}O^8 \text{ (M. Hoffmann).}$$

Et, d'autre part, $C^{16}H^8O^8$ se combine à $C^{16}H^{10}O^8$ pour donner un quinhydron d'une nature spéciale, dans lequel la fonction, comme la teneur en oxygène, est double de ce que présente l'hydroquinon vert dérivé de l'hydroquinon ordinaire.

Nous formulons ici ces rapprochements entre les quinons et aldéhydes (et il y en a d'autres encore, tels que ceux qu'on peut tirer de la production de l'aldol à partir de l'aldéhyde, etc.) afin de maintenir, ne fût-ce que de loin, le parallélisme entre les quinons et aldéhydes, en même temps qu'entre les dialcools et les diphénols de la para série.

**Chlore. Brome. Iode.** — On sait que les phénols sont attaqués avec une grande facilité par les haloïdes, pour donner des produits de substitution.

L'action du chlore poussée à fond (au moyen du chlorure d'iode) a donné à M. Mitscherlich un ensemble de résultats d'où il ressort que, sous l'influence de ce réactif, la molécule aromatique est scindée à peu près de la même manière que par l'oxydation elle-même.

## DÉSHYDRATATION

Les phénomènes de déshydratation conduisent, à propos des phénols et dérivés aromatiques, à des considérations tout aussi importantes que celles que nous avons énumérées à propos des alcools proprement dits.

Commençons par rappeler que, sur des termes de transition en quelque sorte, et par un mécanisme naturel, on trouve un grand nombre de composés qui peuvent être rattachés au phénol par un lien théorique emprunté à la déshydratation elle-même.

Nous citerons à cet égard le groupe des *Glucines* dont les propriétés sont très voisines de celles de la phloroglucine elle-même.

On arrive assez naturellement aux glucines en plaçant en regard divers phénomènes de déshydratation, rassemblés par M. Gautier à propos du groupe des *glucines* $C^{12}H^6O^6$, qu'il considère comme des glucoses aromatiques.

Ce savant insiste sur les relations étroites qui unissent entre eux les phloroglucides, les glucosides et certaines variétés de tannins. Peut-être y a-t-il, de ce côté encore, certains points de contact entre les phénols et les alcools proprement dits.

Les dédoublements de ces produits naturels, analogues par leurs propriétés, s'accompagnent de la production d'hydrates de carbone dans lesquels la déshydratation se prononce de plus en plus.

Citons, en dehors des glucosides proprement dits :

$$\underbrace{C^{66}H^{32}O^{34}}_{\text{Quercitrin.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{54}H^{20}O^{24}}_{\text{Quercétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Isodulcite.}}$$

$$\underbrace{C^{34}H^{15}O^{2}_{0}}_{\text{Acide carminique.}} + 2(H^2O^2) = \underbrace{C^{22}H^{12}O^{14}}_{\text{Rouge de carmin.}} + C^{12}H^{10}O^{10}$$

$$\underbrace{C^{40}H^{16}O^{26}}_{\text{Acide grenatannique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{28}H^{6}O^{16}}_{\text{Acide ellagique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

$$\underbrace{C^{30}H^{18}O^{16}}_{\text{Acide cafétannique.}} = \underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide caféique.}} + C^{12}H^{10}O^{8}$$

$$\underbrace{C^{26}H^{10}O^{12}}_{\text{Acide morintannique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide protocatéchique.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Phloroglucine.}}$$

Ces formations, prises parmi les produits naturels, sont placées en dehors des réactions de laboratoire.

Parmi ces dernières il faut signaler un certain nombre de composés, ou même de lasses de composés récemment décrits par différents auteurs, parmi lesquels il convient de citer en première ligne M. Baeyer, qui s'est beaucoup occupé de l'étude des phénomènes de déshydratation dans la série aromatique.

Mais d'abord, commençons par nous occuper des agents déshydratants les plus employés, et spécialement de l'acide sulfurique, dont l'action doit être envisagée à plusieurs points de vue.

En premier lieu cet acide se combine aux phénols avec perte de $H^2O^2$, pour donner naissance aux acides sulfoconjugués, qui sont de deux sortes, suivant qu'il y a élimination des éléments de l'eau seulement, ou que cette élimination s'accompagne en même temps de perte d'oxygène.

Ces dérivés ont été désignés de la façon la plus variable, ce qui conduit à une synonymie compliquée. Nous ne voyons pas pourquoi l'on a abandonné, sur ce point, la nomenclature de Gerhardt, qui employait pour ces composés le préfixe *sulfo*, imitant en cela Laurent, qui a découvert le premier acide sulfoconjugué du phénol, et le désignait sous le nom d'acide *sulfophénique*.

En second lieu, l'acide sulfurique est d'un emploi fréquent pour provoquer la

formation de ce qu'on a appelé les *anhydrides internes* (M. Baeyer). Il favorise aussi la réaction des aldéhydes ou des anhydrides sur les phénols.

Et ceci nous amène à parler de l'action des aldéhydes en général sur les phénols, qui paraît se relier également aux phénomènes de deshydratation.

*Action des aldéhydes.* — Les aldéhydes proprement dits, et particulièrement l'aldéhyde formique, attaquent énergiquement les phénols avec formation de produits de condensation supérieure qui sont, pour la plupart, incristallisables jusqu'à présent. C'est ce qui explique pourquoi leur étude n'a pas été poursuivie plus à fond.

Il y a néanmoins dès à présent un certain nombre de faits curieux acquis d'une manière définitive.

En premier lieu, on sait que la réaction de M. Reimer, qui consiste à traiter les phénols en solution alcaline par le chloroforme, est une réaction du même genre, puisqu'elle revient à mettre en jeu une molécule d'acide formique qui, en se déshydratant en présence du phénol, fixe sur lui de l'aldéhyde formique.

Il se forme ainsi des aldéhydes-phénols.

En même temps il y a production des composés amorphes et condensés dont nous venons de parler.

Avec les phénols polyatomiques, les réactions sont au fond les mêmes, avec un degré de complication en rapport avec la multivalence du phénol.

Citons toutefois, comme exemple relativement simple, celui de l'aldéhyde benzoïque agissant sur le pyrogallol.

On a :

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Aldéhyde benzoïque}} + \underbrace{2(C^{12}H^6O^6)}_{\text{Pyrogallol}} = (H^2O^2) + C^{52}H^{22}O^{14}$$

Dans ces derniers temps, l'étude de l'action des aldéhydes sur les phénols, et plus particulièrement sur la résorcine, a conduit M. Michaël à certains résultats qui paraissent devoir donner l'explication de la formation des résines dans les végétaux.

On savait depuis longtemps que les gommes-résines des ombellifères donnent constamment de la résorcine au nombre de leurs produits de décomposition pyrogénée.

Comme conclusion générale de ses expériences, M. Michaël admet que, sous l'influence des acides, les aldéhydes se combinent aux phénols pour passer à l'état de résines blanches (l'aldéhyde benzoïque et la résorcine fournissent même un composé cristallisé $C^{52}H^{20}O^8$).

Bien que ces vues théoriques appellent de nouvelles expériences confirmatives, on conçoit sans difficulté que, dans les cellules végétales, la résorcine (ou les phénols) se rencontre en présence des acides, avec les aldéhydes comme l'essence d'amandes amères, l'essence de cannelle ou des produits du même ordre.

A un point de vue différent, il semble que pour les alcools multivalents, et surtout pour les phénols, la polyatomicité alcoolique s'accompagne fréquemment de réactions voisines des aldéhydes.

Nous rappellerons à cet égard le groupe si important des glucoses, dont les propriétés réductrices forment l'une des caractéristiques les plus accentuées.

Et parmi les phénols, il convient de signaler l'acide pyrogallique, réducteur puissant par lui-même, et qui se combine si facilement aux aldéhydes et même aux quinons, ainsi que cela se passe pour le pyrogalloquinon

$$C^{36}H^{14}O^{16} \text{ (M. Wichelhaus)},$$

composé qu'il faut distinguer avec soin du corps à fonction quinonique dont quelques chimistes admettent la formation aux dépens de deux molécules pyrogalliques réunies avec élimination d'hydrogène. Ce quinon, formé d'après l'équation

$$2(C^{12}H^6O^6) = H^2 + C^{24}H^{10}O^{12},$$

serait un composé à fonction mixte, à la fois quinon et phénol tétratomique ; il serait le point de départ de la production de la *galléine* (M. Buchka).

## Action des anhydrides sur les phénols.

D'après M. Baeyer, la formation des phtaléines serait un cas particulier d'une propriété générale des corps aromatiques faisant partie des orthodérivés.

Seuls en effet, d'après ce savant, ces composés peuvent se prêter à la modification qu'il a désignée sous le nom de *condensation interne*. Or tel est le cas des phtaléines, qui sont, pour M. Baeyer, des anhydrides internes d'un dérivé du triphénylméthane, ainsi que nous le dirons plus loin.

Et l'anhydride phtalique lui-même, qui appartient à la même catégorie, ne prend naissance aux dépens de l'acide phtalique que parce que ce dernier corps est lui-même un orthodérivé.

On a remarqué en effet que les acides métaphtalique et paraphtalique ne fournissent pas d'anhydride.

De même, l'acide coumarique donne naissance, dans des circonstances analogues, à la *coumarine* qu'on envisage, dans ce cas, comme l'anhydride interne de l'acide coumarique.

Il est à noter également que la *paracoumarine* est inconnue à l'heure actuelle.

On pourrait ainsi rassembler un certain nombre d'exemples marchant dans le même sens.

D'autre part, l'anhydride phtalique n'est pas le seul composé de ce genre qui soit capable de réagir sur les phénols pour donner de ces anhydrides spéciaux pour lesquels M. Baeyer a proposé une nomenclature nouvelle.

Les dérivés de l'action de l'anhydride phtalique sur les phénols dans les conditions que nous venons d'indiquer, étant les *phtaléines*, les derivés analogues de l'anhydride oxalique porteront le nom d'*oxaléines*.

Telle serait par exemple la coralline résineuse, représentée, d'après M. Gukassianz, par la formule atomique :

$$\begin{array}{l} CO - C^6H^4.OH \\ | \\ CO - C^6H^4.OH \end{array}$$

Ceux de l'anhydride succinique seront dénommés *succinéines*.

Citons la résorcine-succinéine normale $C^{32}H^{12}O^{10}$ et son isomère la résorcine-isosuccinéine, dérivée de l'acide isosuccinique (MM. Nencki et N. Sieber).

L'anhydride carbonique, à son tour, pourra donner naissance à des *carbonéines*

$$\underbrace{2(C^{12}H^{6}O^{4})}_{\text{Résorcine}} + C^{2}O^{4} = 2(H^{2}O^{2}) + \underbrace{C^{26}H^{8}O^{8}}_{\text{Résorcine-carbonéine}}$$

Ce produit diffère évidemment par son origine et sa constitution d'une autre classe de corps résultant de l'action de l'acide carbonique sur les dérivés sodés ou potassés des phénols et qu'il est bon de rappeler ici. On sait, dès longtemps, qu'entre les mains de MM. Kolbe et Lautemann une méthode générale de synthèse des *acides-phénols* est sortie de la fixation du gaz carbonique sur les dérivés potassiques ou sodiques des phénols.

La réaction peut même être poussée plus loin et, vers 300°, ce n'est plus seulement un acide phénol-carbonique qui prend naissance, mais des acides phénol-dicarboniques et même tricarboniques (M. Kolbe et Ost).

L'anhydride tartrique, à son tour, fournira des *tartréines*.

L'acide camphorique des *camphoréines*.

L'acide citrique des *citréines*.

De même les acides mellique, pyromellique, etc., ou même leurs anhydrides, donnent naissance à des dérivés de nature semblable.

On voit que cette catégorie d'anhydrides s'est développée de la manière la plus remarquable à la suite des travaux et des vues théoriques dont on est redevable à M. Baeyer et à ses collaborateurs.

Dans un langage un peu différent du sien, on peut dire que ces propriétés, attribuées par lui aux orthodérivés, conduiraient à penser que cet ensemble de réaction s'effectue sur une même molécule acétylénique d'un noyau benzine.

Aujourd'hui même, on ne s'en tient déjà plus aux anhydrides des acides polybasiques. La notion anhydride interne paraît s'étendre à certains dérivés d'acides monobasiques.

Toujours dans le même ordre d'idées, on peut en effet mentionner les expériences de M. Razinski sur l'action de l'acide acétique anhydre sur le phénol en présence du chlorure de zinc

$$\underbrace{2(C^{12}H^{6}O^{2})}_{\text{Phénol}} + 2(C^{4}H^{4}O^{4}) = 3(H^{2}O^{2}) + \underbrace{C^{32}H^{12}O^{4}}_{\text{Phénacétéine}}$$

Il y a élimination de trois molécules d'eau et production d'un composé auquel l'auteur donne le nom de phénacétéine,

La *phénacétoline* de M. Lunge, formée en présence de l'acide sulfurique, paraît avoir une constitution analogue.

On peut encore citer comme formés au moyen d'un acide phénol-monobasique, le dérivé de l'acide salicylique et du phénol obtenu par M. Michaël, à l'aide du chlorure d'étain.

Le *salicylphénol* $C^{26}H^{10}O^6$, qui diffère de l'éther salicylique isomère, et peut être représenté en notation atomique par

$$\begin{array}{l} C^6H^4.OH \\ | \\ CO - C^6H^4.OH \end{array}$$

De même la *salicyl-résorcine* $C^{26}H^{10}O^8$ (M. Michaël).

La *résorcine-benzéine* (M. Döbner), toutes les deux cristallisables, etc.

## Phtaléines

Ces préliminaires une fois posés, revenons à l'acide phtalique, et envisageons d'une manière spéciale les dérivés qu'il fournit par déshydratation en présence des phénols.

Nous mettons dès l'abord de côté l'éther phtalique proprement dit, que nous rappelons simplement pour mémoire. Sa formation ne nous offrirait rien de particulièrement intéressant.

Il en est tout autrement des phtaléines des phénols, qui sont le type de la nouvelle classe de corps.

Si les phtaléines se rapprochent des éthers en ce qu'elles résultent de l'action de l'acide phtalique anhydre sur les phénols, avec élimination d'eau, d'autre part, ce rapprochement cesse bientôt de se poursuivre en parallèle. En effet, ces combinaisons ne sont pas saponifiables, au sens habituellement attaché à ce mot. Et de plus, ce n'est pas l'acide lui-même qui entre en conflit avec le phénol, c'est l'anhydride de l'acide bibasique; il y a donc, de ce fait, une première élimination d'eau dans des conditions spéciales. Puis, la combinaison s'effectuant, une nouvelle proportion d'eau est séparée et la phtaléine prend naissance. Il faut, pour une molécule d'anhydride, une molécule de phénol diatomique ou deux de phénol monoatomique.

Pour le phénol ordinaire on a

$$\underbrace{C^{16}H^4O^6}_{\text{Anhydride phtalique}} + 2(C^{12}H^6O^2) = H^2O^2 + \underbrace{C^{40}H^{14}O^8}_{\text{Phtaléine du phénol}}$$

Il y a séparation d'une seule molécule d'eau.

Un phénol diatomique, tel que la résorcine, peut intervenir par une seule de ses fonctions phénoliques, et alors il en faut deux molécules. Tel est le cas ordinaire.

Alors on aurait :

$$\underbrace{C^{16}H^4O^6}_{\text{Anhydride phtalique}} + \underbrace{2(C^{12}H^6O^4)}_{\text{Résorcine}} = H^2O^2 + \underbrace{C^{40}H^{14}O^{12}}_{\text{Phtaléine de la résorcine}}$$

Mais en réalité ce n'est pas ainsi que les choses se passent.

Cette phtaléine, si elle se produit, est instable ; elle perd $H^2O^2$ au moment même de sa formation, et la *fluorescéine*, qui prend naissance, a pour formule totale $C^{40}H^{12}O^{10}$.

En somme, ce n'est pas $H^2O^2$ qui s'élimine, mais bien $2(H^2O^2)$. Et il en est de même quand on remplace la résorcine par la pyrocatéchine, l'hydroquinon, ou encore le pyrogallol ou la phloroglucine.

D'autre part, la résorcine, l'hydroquinon et autres phénols divalents doivent pouvoir entrer dans une formation du même genre que celle dont il vient d'être question, en y figurant par deux valences phénoliques au lieu d'une seule. Dès lors il doit y avoir des phtaléines des phénols polyatomiques formées au moyen d'une seule molécule du phénol multivalent.

Deux types distincts résultent par conséquent de l'action de l'anhydride phtalique sur les phénols polyatomiques.

Considérons les phénols diatomiques, la pyrocatéchine et l'hydroquinon.

Une première réaction, entre une molécule d'anhydre et deux molécules de phénol diatomique donnera naissance à une phtaléine, avec élimination de $2(H^2O^2)$.

Mais si la réaction se passe entre une molécule d'anhydride et une molécule de phénol, on aura comme produit un corps parfois très différent ; avec la pyrocatéchine on obtiendra l'alizarine, avec l'hydroquinon ce sera la quinizarine

$$\underbrace{C^{16}H^4O^6}_{\text{Acide phtalique anhydre}} + \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Pyrocatéchine ou hydroquinon}} = (H^2O^2) + \underbrace{C^{16}H^4O^4(C^{12}H^2[H^2O^2]^2)}_{\text{Alizarine ou quinizarine}}$$

L'alizarine et la quinizarine, en effet, sont isomères, et l'on admettait que leur fonction est semblable : diphénols-diacétones, l'une appartenant à la série ortho et l'autre à la série para.

Ces vues générales sont encore admises en principe, mais on leur donne aujourd'hui une forme un peu différente depuis que, dans ces derniers temps, MM. Baeyer et Caro, revenant sur la nature et la constitution de la quinizarine, la considèrent comme une véritable phtaléine dans laquelle l'hydroquinon remplace deux molécules de phénol ordinaire. On voit ici un point de contact entre ces deux espèces de composés isomères, mais distincts par la fonction.

La formation des phtaléines n'implique pas nécessairement l'emploi de l'acide sulfurique comme agent de déshydratation. On peut lui substituer le perchlorure d'étain, le chlorure de zinc ou même la glycérine.

Et quant à la température, elle ne doit pas être très élevée.

En effet, si l'on exagère la quantité d'acide sulfurique et qu'on chauffe davantage, les phtaléines des phénols monobenziniques font place aux oxyanthraquinons.

$$\underbrace{C^{40}H^{14}O^8}_{\text{Phénol phtaléine}} + S^2H^2O^8 = \underbrace{C^{28}H^8O^6}_{\text{Oxyanthraquinon}} + \underbrace{C^{12}H^4.S^2H^2O^8}_{\text{Acide sulfophénolique}} + H^2O^2$$

Il en est de même quand on ajoute les phénols dans un mélange, préalablement chauffé, d'anhydride phtalique et d'acide sulfurique.

Dans ce cas on n'a pas constaté la formation de la phtaléine (MM. Bæyer et Caro).

La théorie des phtaléines et composés semblables est encore entourée d'obscurités.

Elle touche aux côtés les plus délicats de la constitution du noyau benzine et des composés polyacétyléniques, c'est pourquoi nous ne chercherons pas à la formuler dans la notation équivalentaire, bien que, dans la théorie telle qu'on la tire actuellement des publications de M. Baeyer, on ne tienne peut-être pas suffisamment compte de la différence qui sépare en deux groupes les six hydrogènes d'une molécule de benzine, en raison de la présence des trois acétylènes.

Nous rappellerons simplement que dans la notation atomique on traduit la constitution des phtaléines et de leurs dérivés de deux manières différentes, suivant qu'on admet ou non une formule symétrique pour le chlorure de phtalyle $C^8H^4O^2Cl^2$, qui s'écrira dès lors ou bien

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} COCl \\ COCl \end{array} \right.$$

qui était la formule ancienne, ou bien

$$\begin{array}{ccc} & CCl^2 & \\ C^6H^4 \diagup\!\!\!\diagdown & & \diagdown\!\!\!\diagup O \\ & CO & \end{array}$$

qui tend à prévaloir.

Ce premier point étant considéré comme établi, il devient facile de choisir une formule pour la *phtalophénone* dérivée du chlorure de phtalyle au moyen du chlorure d'aluminium et de la benzine (MM. Friedel et Crafts).

Dans la seconde hypothèse, la phtalophénone devient :

$$\begin{array}{ccc} & C(C^6H^5)^2 & \\ C^6H^4 \diagup\!\!\!\diagdown & & \diagdown\!\!\!\diagup O \\ & CO & \end{array}$$

formule nouvelle et dissymétrique qui entraîne pour les phtaléines des formules analogues, puisque M. Bæyer a fait voir qu'en traitant la phtalophénone successivement par l'acide nitrique, l'hydrogène naissant et l'acide azoteux, on la transforme en phtaléine. Chaque groupe $C^6H^5$ étant changé en $C^6H^4.OH$.

La phtaléine serait donc :

$$\begin{array}{ccc} & C(C^6H^4OH)^2 & \\ C^6H^4 \diagup\!\!\!\diagdown & & \diagdown\!\!\!\diagup O \\ & CO & \end{array}$$

tandis que la formule symétrique était simplement :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO(C^6H^4.OH) \\ CO(C^6H^4.OH) \end{array} \right.$$

Ou encore, pour la fluorescéine (phtaléine de la résorcine) formée avec élimination de $2(H^2O^2)$, qui avait pour formule symétrique :

$$\begin{array}{ccc} & CO.C^6H^3.OH & \\ C^6H^4 \diagup\!\!\!\diagdown & & \diagdown\!\!\!\diagup O \\ & CO.C^6H^3.OH & \end{array}$$

aujourd'hui remplacée par :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C^6H^5.OH \\ C^6H^4\text{-}C\langle \qquad\qquad \rangle O \\ \;|\qquad\;\; | \qquad\quad C^6H^5.OH \\ CO - O \end{array}$$

Ce changement de formules correspond à une donnée nouvelle, d'après laquelle il conviendrait de rattacher les phtaléines au triphénylméthane.

Voici comment on établit cette relation importante.

Le chlorure de phtalyle (ou la phtalophénone) peuvent être transformés en phtaléines ainsi qu'on l'a vu plus haut ; d'autre part la phtalophénone, traitée par une solution alcoolique de potasse, donne un acide-alcool :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO^2H \\ C(OH)(C^6H^5)^2 \end{array} \right.$$

lequel, par réduction, perd d'abord sa fonction alcoolique pour devenir :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO^2H \\ CH(C^6H^5)^2 \end{array} \right.$$

acide qu'il suffit de chauffer avec de la baryte caustique pour obtenir du triphénylméthane, avec élimination d'acide carbonique.

Pour mettre en évidence ces relations, on peut disposer la formule de la phtaléine du phénol de la manière suivante

$$\begin{array}{l} \qquad C^6H^4.OH \\ \quad / \\ C — C^6H^4.OH \\ |\quad \diagdown \\ |\qquad C^6H^4 \\ |\quad / \\ O — CO \end{array}$$

Dans ce cas, il devient facile de voir qu'elle correspond à un anhydride dihydroxytriphénylcarbinol-carboxylique, dérivé du triphénylcarbinol.

Il convient de suivre encore un peu plus loin le développement des idées mentionnées ci-dessus à propos de la phtaléine du phénol.

On sait en effet que cette phtaléine, et en général les phtaléines des divers phénols, peuvent fixer $H^2$ pour se transformer en *phtalines*.

Les phtalines, à leur tour, perdant $H^2O^2$, se changent en *phtalidines*, lesquelles enfin peuvent fixer $O^2$ pour passer à l'état de *phtalidéines*. Donc, en somme :

1° Phtaléine $+ H^2 =$ phtaline ;
2° Phtaline $- H^2O^2 =$ phtalidine ;
3° Phtalidine $+ O^2 =$ phtalidéine.

Ce sont là des équations génératrices. Elles sont générales, et la constitution de ces trois nouvelles catégories de dérivés se relie donc à celle des phtaléines.

Continuant dans la notation atomique, l'exposé entamé plus haut à propos des phtaléines, nous dirons, avec M. Baeyer, que tous ces composés peuvent se rattacher

au triphénylméthane, et, dans cette hypothèse, la phtaléine étant, comme on l'a vu, la *dioxyphénylphtalide*

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C(C^6H^4.OH)^2 \\ \\ CO \end{array} \right\rangle O$$

en l'envisageant comme dérivée de la phtalophénone.

Cette phtaléine, par fixation de $H^2$ devient *phtaline*, c'est-à-dire passe à l'état d'acide *dioxytriphénylméthane-carbonique*

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH(C^6H^4.OH)^2 \\ CO^2H \end{array} \right. \quad \text{ou bien} \quad CH \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4.CO^2H \\ C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{array} \right.$$

Telle serait la constitution de la phtaline du phénol, qui conserve deux fois la fonction phénolique.

La phtaline, à son tour, donne naissance, par élimination de $H^2O^2$, à la *phtalidine*, que d'autres considérations rapprochent de l'anthranol; cette phtalidine étant envisagée comme un *dioxyphénylanthranol*, sa formule développée devient

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C(C^6H^5) \\ | \\ C.OH \end{array} \right\rangle C^6H^4 \quad \text{celle du phényl anthranol étant :} \quad C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C\text{-}C^6H^4OH \\ | \\ C\text{-}OH \end{array} \right\rangle C^6H^3.O^4$$

Quant à la *phtalidéine*, qui dérive de la précédente par oxydation, on traduit cette transformation par la formule ci-dessous

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C.OH - C^6H^4.OH \\ \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^3.OH$$

Les phtaléines n'ont pas toujours la fonction diphénolique, ou du moins il y a à cet égard des exceptions. Telle est la *phtaléine du paracrésylol*, dont la formule serait, d'après MM. Baeyer et Drewsen

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - C \\ | \qquad\quad | \\ CO - O \end{array} \left\langle \begin{array}{c} C^6H^3(CH^3) \\ C^6H^3(CH^3) \end{array} \right\rangle O$$

dans laquelle rien ne rappelle la fonction phénolique.

Quoi qu'il en soit de ces données théoriques, et pour lesquelles sans doute il y aurait des réserves ou des modifications à apporter, ce qu'on vient de lire permet de juger de l'importance et de l'intérêt de premier ordre qui s'attache à l'ensemble des recherches de M. Baeyer.

Ces interprétations peuvent aussi être étendues aux autres phtaléines.

On voit, en définitive, qu'il est possible de rattacher aux alcools tertiaires, tels que le triphénylcarbinol, la plupart des matières colorantes, celles en particulier que l'on dérive des phénols (phtaléines et dérivés de tout genre, éosine, etc.) et de l'aniline ainsi que de ses homologues.

Cette donnée générale, si l'expérience vient à la confirmer, conduirait à une simplification remarquable pour la théorie des matières colorantes. Mais c'est un aspect de la question que nous n'avons pas à développer ici.

Il nous reste, pour compléter cet aperçu, à faire observer que les phtaléines peuvent comprendre des composés formés aux dépens de phénols et de carbures, ou même en l'absence complète des phénols.

Telle est d'abord la phtalophénone, ou diphénylphtalide.

$$\begin{array}{llll} & & & C^6H^5 \\ C^6H^4 & — & C & \langle \\ | & & | & \\ CO & — & O & C^6H^5 \end{array}$$

On peut la regarder comme une phtaléine de la benzine, c'est le point de départ, comme nous l'avons dit.

A côté nous placerons un composé mixte : phtaléine de la benzine et de la résorcine (M. Von Pechmann).

$$\begin{array}{llll} & & & C^6H^5 \\ C^6H^4 & - & C & \langle \\ | & & | & \\ CO & — & O & C^6H^3(OH)^2 \end{array}$$

composé intéressant à divers points de vue, et en particulier en ce qui touche les relations avec les éthers.

Ces phtaléines, en effet, se rapprochent des éthers, et parfois même la relation peut arriver jusqu'à une sorte d'identification.

C'est le cas de cette phtaléine mixte de la benzine et de la résorcine de M. Von Pechmann), qui peut se saponifier en présence des alcalis en régénérant la résorcine et l'acide benzoylbenzoïque, c'est-à-dire les composés qui lui ont donné naissance.

Quand on envisage cet ensemble par le côté fonctionnel, on reconnaît que les phtaléines, phtalines, phtalidines, phtalidéines, ou analogues, devraient faire retour aux alcools à fonctions mixtes, étant donné qu'on y rencontre, en admettant les idées que traduisent les formules de M. Baeyer, la superposition des fonctions anhydride interne, acétone (ou carbonyle) et enfin phénols polyatomiques, ou carbinols (ordinairement tertiaires).

On en peut dire presque autant de l'aurine et de l'acide rosolique, dont les formules

$$\underbrace{\begin{array}{lll} & & C^6H^4.OH \\ C^6H^4— & C & \langle \\ \diagdown & O \diagup & C^6H^4.OH \end{array}}_{\text{Aurine.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\begin{array}{lll} & & C^6H^4OH \\ C^6H^4— & C & \langle \\ \diagdown & O \diagup & C^6H^3(CH^3).OH \end{array}}_{\text{Acide rosolique}}$$

sont voisines de celle de la phtaléine.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad C^6H^4.OH \\ C^6H^4—C\langle \\ \;|\qquad\;\; | \qquad C^6H^4.OH \\ CO—O \end{array}$$

et se rattachent, comme elle au triphénylméthane.

Ce qui précède montre avec évidence les fluctuations de la science actuelle touchant certains groupes importants de corps dont la constitution n'est pas complètement élucidée.

On y voit aussi quel usage on peut faire des formules rationnelles et développées en usage dans la notation atomique, en même temps que l'incertitude fondamentale qui se rencontre au point de départ.

Cela nous dispense de revenir sur les questions de nomenclature, notations et formules.

## CLASSIFICATION DES PHÉNOLS

Rappelons d'abord les bases de la classification théorique des phénols.

Partant de la définition des phénols, basée sur la fixation de l'eau alcoolique dans l'un des acétylènes d'un noyau benzine nous avons dit que le reste dépendait uniquement de la constitution du carbure aromatique qui donne naissance au phénol (V. p. CXXXIII).

Ces liens de dérivation, quand ils sont bien établis, ne laissent place à aucune incertitude sur la fonction du phénol considéré.

En y adjoignant la notion du nombre de noyaux benzéniques, et celle du nombre de fonctions phénoliques, la classification s'ensuit immédiatement, et aussi complète que possible.

Toutefois, ainsi qu'il en est pour les alcools de la série grasse, on n'est pas toujours en mesure de préciser la position de l'eau alcoolique par rapport aux diverses molécules acétyléniques ; lesquelles, d'ailleurs, peuvent faire partie d'un noyau benzine, ou bien être situées en dehors.

Il y a donc lieu, comme pour la série grasse, d'adopter une classification moins rigoureuse comme point de départ, et de se contenter de mettre en avant, en premier lieu la mono ou polyatomicité de chaque composé.

Ayant ainsi divisé les phénols en monoatomiques et polyatomiques (synonymes : *monophénols* et *polyphénols*), on subdivisera chaque classe par ordre de saturation relative.

C'est alors qu'il convient de tenir compte du nombre des noyaux benzéniques.

*Phénols monoatomiques*. — Pour les monophénols on trouve ainsi en première ligne le phénol ordinaire et ses homologues. Exception faite toutefois, pour le mésitylénol $C^{18}H^{12}O^2$, qui pourrait bien être autre chose que du phénol triméthylé.

Car si l'on admet que l'allylène tricondensé est comparable à la benzine, il s'en-

suit que le mésitylol pourrait être regardé comme le point de départ d'une série parallèle à celle du phénol lui-même,

Avec les naphtylols, et surtout avec les anthrols, nous rencontrons les monophénols polybenzéniques.

Certains d'entre eux paraissent s'écarter un peu des phénols proprement dits.

L'état de la science ne permet pas encore de séparer du groupe des dérivés de l'anthracène des composés comme l'anthranol, le phénanthrol, etc., qui sont tout au moins des intermédiaires avec les alcools de la série grasse s'ils ne lui appartiennent pas déjà. Pour les naphtylols eux-mêmes les relations de l'eau alcoolique avec les molécules acétyléniques, différentes entre elles, auraient besoin d'être précisées rigoureusement.

Ces divers points de vue ont été suffisamment signalés plus haut. Ils préparent les voies à une répartition plus régulière des composés dont la fonction touche aussi bien aux alcools qu'aux phénols définis comme on vient de le voir.

Nous pourrions à ce sujet mentionner le groupe si nombreux et important des oxyanthraquinons, qui paraissent destinés à fournir tous les intermédiaires désirables entre les alcools et les phénols, surtout si l'on y comprend l'hydroanthraquinon.

Ces diverses questions recevront des développements plus circonstanciés aux groupes des phénols naphtyliques et anthracéniques, où seront réunis les divers alcools dérivés de ces carbures.

*Phénols polyatomiques.* — Arrivons aux phénols polyatomiques.

Les diphénols monobenziniques nous présentent d'abord les trois dioxybenzols isomères :

Pyrocatéchine,
Résorcine,
Hydroquinon.

Nous avons vu, à propos de l'isomérie dans les phénols, la comparaison des propriétés de ces trois corps, fondamentaux on peut le dire, en ce qui regarde la théorie des phénols polyatomiques en général, en même temps que les nouvelles données thermiques qui nous montrent la résorcine comme le type régulier des phénols diatomiques, ce qui s'accorde avec l'étude déjà très avancée des propriétés et des dérivés.

L'hydroquinon se place à côté, la pyrocatéchine, au contraire, paraît plutôt se rapprocher des alcools ordinaires (orthosérie, substitution double et contiguë).

Dans la classification pratique, le groupe des hydroquinons homologues de l'hydroquinon benzénique suit naturellement ce dernier.

De même l'orcine et ses isomères se placent après la résorcine.

Avec les diphénols $C^{24}H^{10}O^{4}$,
L'oxynaphtol $C^{20}H^{8}O^{4}$,
Les dinaphtols $C^{40}H^{14}O^{4}$,
Et le chrysazol $C^{28}H^{10}O^{4}$,

nous voyons se former le groupe des phénols diatomiques et dibenzéniques ou polybenzéniques. Ils ont évidemment un caractère tout différent des précédents.

Ainsi que nous avons eu occasion de l'établir à propos des alcools aromatiques, autre chose est un dialcool présentant les deux fonctions groupées sur un même

carbure forménique, autre chose un dialcool dont les fonctions sont au contraire séparées par un noyau benzine.

De même ici les deux fonctions phénoliques peuvent se rencontrer dans un même noyau ou dans deux noyaux distincts et plus ou moins séparés.

La constitution des phénols naphtyliques est basée sur le pentacétylène diminué de $H^2$, à peu près dans les mêmes conditions que le groupe benzénique sur le triacétylène.

De même, le groupe des dérivés anthracéniques et phénanthréniques reçoit une explication de même ordre, tirée de sa nature polyacétylénique, et au moyen des formules :

$$C^{12}H^4(C^4H^2)C^{12}H^4 \text{ pour l'anthracène,}$$
$$C^4H^2[C^{12}H^4(C^{12}H^4)] \text{ pour le phénanthrène.}$$

Le tout basé sur les synthèses de M. Berthelot.

Les formules atomiques

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array} \right\rangle C^6H^4, \text{ pour l'anthracène,}$$

$$\text{et } \begin{array}{l} C^6H^4 - CH \\ \;\;| \qquad \;\; \| \\ C^6H^4 - CH \end{array}, \text{ pour le phénanthrène, ont d'ailleurs}$$

une signification toute semblable.

La structure du carbure d'hydrogène, ainsi que l'endroit où se fait la substitution, dominent ici encore la question, et déterminent la nature de l'alcool comme celle du phénol.

A mesure que ces données deviendront plus certaines, il sera facile de mettre à part les dérivés phénoliques de la naphtaline par exemple ou de l'anthracène.

*Phénols triatomiques.* — Les considérations ci-dessus s'appliquent, et à plus forte raison encore, aux triphénols.

C'est à propos de ces phénols triatomiques, de ceux en particulier qui dérivent d'une seule molécule de benzine, que se pose la question de la limite dans l'accumulation de la fonction phénol.

« Dans les carbures monobenziniques on peut remplacer, théoriquement, par le groupe monovalent OH (hydroxyle), autant d'atomes d'hydrogène qu'il en reste de disponibles. En réalité, la substitution ne dépasse pas le troisième degré. » (M. Schutzenberger, *Chimie générale*, t. III, p. 315).

Tel est le résumé de ce que nous fournit l'expérience.

Nous avons vu comment les données thermiques donnent de ce fait une interprétation déjà satisfaisante.

Le groupe se subdivise, toujours d'après les mêmes règles, en triphénols monobenzéniques.

Pyrogallol.

Phloroglucine et ses isomères, puis les homologues du pyrogallol.

Le dioxynaphtol $C^{20}H^8O^6$, dérivé de la naphtaline par l'intermédiaire de l'oxynaphtoquinon, paraît se rattacher à l'hydroquinon par son mode de formation.

Dans les groupes de phénols plurivalents d'atomicité supérieure à trois, nous ne rencontrerons plus que des phénols polybenzéniques, sauf peut-être le cas du trioxyxylénol, $C^{16}H^{10}O^{8}$, composé découvert par M. Hofmann dans des circonstances déjà relatées plus haut, et qui conduisent à le comparer à un hydroquinon tétratomique. Ce serait le premier connu de ce genre, à moins que sa fonction ne soit mi-partie phénolique et alcoolique, c'est-à-dire hydroquinon-dialcool.

En dehors de ce composé, dont l'étude n'est pas suffisamment développée pour servir de base à une discussion plus approfondie, nous n'avons, parmi les phénols tétravalents que celui de MM. Barth et Schreder, isomère ou identique avec la dirésorcine $C^{24}H^{10}O^{8}$.

Et la sapanine de M. Schreder, répondant également à la formule $C^{24}H^{10}O^{8}$, qui montre avec évidence que tous ces composés contiennent deux noyaux benzéniques.

Quant au dioxyquinon $C^{12}H^{6}O^{8}$, il n'a pas été isolé. On ne connaît que des dérivés chlorés et bromés qui lui correspondent théoriquement ; mais on sait que la substitution chlorée ou bromée ne correspond pas toujours à celle de l'hydroxyle, ou éléments de l'eau phénolique.

Ils peuvent se rapporter à la série des *composés d'addition de la benzine*, et dès lors les conclusions que l'on peut tirer relativement à l'existence d'un phénol monobenzénique tétravalent tomberaient d'elles-mêmes.

Les mêmes considérations sont applicables aux phénols pentatomiques, dont on ne peut d'ailleurs citer aucun exemple régulier, à moins de ranger dans ce groupe la quercite (V. p. CXII) et la bergénite, qui peut-être appartient aux alcools à fonction mixte.

Enfin les *phénols hexatomiques* connus sont tous polybenzéniques, c'est-à-dire qu'ils proviennent théoriquement de la superposition de deux noyaux benzéniques au moins, chacun d'eux apportant un maximum de trois fonctions phénoliques, conformément aux prévisions déduites de la constitution triacétylénique de la benzine.

L'exemple le plus net à citer, parmi ces composés, est l'hexaoxydiphényle $C^{24}H^{10}O^{12}$, dont le nom et la formule indiquent d'ailleurs nettement les relations dont il s'agit. Il n'a pas été étudié à fond.

Quant à la coccinine $C^{32}H^{24}O^{12}$, elle paraît devoir figurer parmi les alcools-phénols.

Reste le phénose de M. Carius, que ce savant rapproche des sucres. Le phénose est-il bien un sucre, et, en admettant qu'il soit hexavalent, est-il de fonction simple ou complexe ? Faut-il le rattacher aux phénols ou bien aux alcools proprement dits ? A toutes ces questions il n'est pas actuellement possible de répondre. On peut remarquer seulement que, selon les vraisemblances, le phénose appartient au groupe des *composés d'addition de la benzine*, groupe intermédiaire entre les composés aromatiques proprement dits et ceux de la série grasse.

En résumé ce qui ressort de la comparaison et de la classification des phénols c'est qu'on ne connaît pas de monobenzéniques dont l'atomicité soit supérieure à trois.

Tout ce qui paraît dépasser la trivalence provient soit de fonctions mixtes additionnelles, soit de l'accumulation de plusieurs noyaux benzine, circonstance très fréquente dans la série aromatique.

Pas plus que dans la série grasse nous ne connaissons d'alcools dont l'atomicité

dépasse six, bien que divers composés éthérés contiennent plus de six molécules d'eau remplacées par des acides. Mais alors il y a polymérisation de la molécule sucrée.

Il ne nous reste plus maintenant qu'à donner ci-dessous la liste des phénols, rangée dans l'ordre qui résume la classification dont nous venons d'exposer le principe.

## LISTE DES PHÉNOLS

### I. PHÉNOLS MONOATOMIQUES

#### PHÉNOLS MONOATOMIQUES, $C^{2n}H^{2n-6}O^{2}$.

| | | |
|---|---|---|
| Phénol $C^{12}H^{6}O^{2}$. | | |
| *Crésylols* $C^{14}H^{8}O^{2}$. | Trois isomères : | Orthocrésylol. |
| | | Métacrésylol. |
| | | Paracrésylol. |
| *Xylénols* $C^{16}H^{10}O^{2}$. | Six isomères : | Orthoxylénol. |
| | | Métaxylénol : *a.* solide. |
| | | *b.* liquide. |
| | | Paraxylénol. |
| | | Éthylphénol. |
| | | Phlorol. |
| *Cumopénols* $C^{28}H^{12}O^{2}$. | Trois isomères : | Orthocumophénol. |
| | | Cumophénol solide. |
| | | Pseudocumophénol. |
| Phénol mésitylénique $C^{18}H^{12}O^{2}$. | | |
| *Cymophénols* $C^{20}H^{14}O^{2}$. | Trois isomères : | Thymol. |
| | | Carvacrol. |
| | | Carvol. |

#### PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-8}O^{2}$.

Anol $C^{18}H^{10}O^{2}$.

#### PHÉNOLS $C^{22}H^{2n-10}O^{2}$.

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

#### PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-12}O^{2}$.

| | | |
|---|---|---|
| *Naphtylols* $C^{20}H^{8}O^{2}$. | Deux isomères : | α-Naphtylol. |
| | | β-Naphtylol. |

#### PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^{2}$.

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

## PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-16}O^2$.

*Pyrocrésols* $C^{30}H^{14}O^2$. Trois isomères (?) α-Pyrocrésol.
β-Pyrocrésol.
γ-Pyrocrésol.

## PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-18}O^2$.

*Phénols anthracéniques* $C^{28}H^{10}O^2$. α-Anthrol.
β-Anthrol.
α-Phénanthrol.
β-Phénanthrol.

Méthanthrol $C^{30}H^{12}O^2$.

### II. PHÉNOLS POLYATOMIQUES

## PHÉNOLS DIATOMIQUES

Pyrocatéchine $C^{12}H^6O^4$.
Résorcine.
Hydroquinon, et groupe des *hydroquinons* : Toluhydroquinon (?).
Hydrophlorone.
Thymohydroquinon.
Naphtohydroquinon (?).
Anthrahydroquinon (?).
Hydrochhrysoquinon.
Hydrofluorénoquinon.
Orcine $C^{14}H^8O^4$ et ses isomères : Lutorcine.
Homopyrocatéchine.
Isorcine-α (?)
Isorcine-β (?)

Bétaorcine $C^{16}H^{10}O^4$.
*Diphénols* $C^{24}H^{10}O^4$. Quatre isomères : α-Diphénol.
β-Diphénol.
γ-Diphénol.
d-Diphénol.
Oxynaphtol $C^{20}H^8O^4$ et son isomère : Naphtohydroquinon.
*Dinaphtols* $C^{40}H^{14}O^4$ Deux isomères : α-Dinaphtol.
β-Dinaphtol.

Chrysazol (oxanthrol) $C^{28}H^{10}O^4$.

## PHÉNOLS TRIATOMIQUES

Pyrogallol $C^{12}H^6O^6$.

Phloroglucine $C^{12}H^{6}O^{6}$ et ses isomères les Glucines.
Méthylpyrogallol $C^{14}O^{8}O^{6}$.
Dioxyxylénol $C^{16}H^{10}O^{6}$.
Propylpyrogallol $C^{18}H^{12}O^{6}$.
Dioxynaphtol $C^{20}H^{8}O^{6}$.

### PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES

Dioxyhydroquinon $C^{12}H^{6}O^{8}$ (?)
Trioxyxylénol $C^{16}H^{10}O^{8}$.
Phénol $C^{24}H^{10}O^{8}$ (dirésorcine ?)
Sapanine $C^{24}H^{10}O^{8}$.

### PHÉNOLS HEXATOMIQUES

Hexaoxydiphényle $C^{24}H^{10}O^{12}$. (Deux isomères décrits)

---

## ALCOOLS A FONCTION MIXTE.

Des trois groupes fondamentaux en lesquels se répartissent les alcools, celui-ci est le plus considérable. C'est en même temps celui dont l'étude est la plus difficile et la moins avancée.

Il est facile de se rendre compte que la majeure partie des corps découverts ou étudiés de nos jours, et qui rentrent dans le cadre des alcools, appartiennent à cette catégorie. On sait combien ils sont nombreux.

Toutefois ce mouvement continu qui semble devoir augmenter indéfiniment le nombre des alcools à fonction mixte trouve une sorte de compensation dans les progrès relatifs à l'étude individuelle de chaque corps.

Cette étude, en effet, a pour résultat final de faire connaître les relations et la fonction de chaque alcool, et à mesure que les progrès se font dans ce sens, il devient possible de rattacher certains corps, ou groupes de corps, à des alcools déjà connus et décrits dont les composés ainsi déterminés représentent les dérivés.

Toutes les fois que cela est possible, ou même suffisamment vraisemblable, nous n'hésiterons pas à le faire.

Et c'est ainsi, pour ne citer que quelques exemples, que nous décrirons au chapitre du phénol ordinaire des composés comme l'aurine, l'acide rosolique, le salicylphénol, etc.

Ou bien encore des groupes entiers comme les phtaléines, phtalines, phtalidines et phtalidéines de M. Baeyer, que nous plaçons avec les phénols correspondants.

Ainsi réduite, la classe des alcools à fonction mixte ne laisse pas d'être encore extrêmement importante, et le point essentiel à considérer comme généralités, c'est l'ordre qu'il est urgent d'y introduire.

La fonction est toujours fondamentale en chimie organique. Mais ici, plus encore

peut-être que partout ailleurs, le côté fonctionnel s'impose avec évidence comme le seul capable de fournir des données utiles.

Aussi le cadre de ce groupe des alcools à fonction mixte sera-t-il destiné à mettre avant tout en relief la fonction alcool, et basé sur les caractères fournis par elle.

Étant donné d'autre part que nous saisissons toutes les occasions de placer à côté des alcools déjà décrits les corps sur lesquels on a des données à peu près certaines, il ne restera dans les alcools à fonction mixte, parmi les corps un peu connus, que ceux qu'il est impossible de relier de cette manière.

La description devient dès lors le côté secondaire. C'est surtout l'ordre général qu'il faut voir, et maintenir la continuité de cadre dans lequel on trouvera de loin en loin quelques types pour jalonner la route.

Quant au reste, on se contentera le plus souvent de rappeler les caractéristiques de la fonction avec des renvois destinés à établir les points de contact avec les groupes voisins.

Dans le choix des types, car il serait inutile de tout développer, nous aurons égard, évidemment, à l'importance individuelle, mais nous nous occuperons de préférence des composés dans lesquels la fonction alcoolique est prépondérante, en laissant, à dessein, de côté les corps ou classes de corps dans lesquels se rencontre une autre fonction plus importante ou plus anciennement connue (acides salicylique, lactique, tartrique, etc.).

Et, même dans les cas où la prédominance de la fonction alcoolique nécessitera une description résumée, on aura soin de la faire porter plus particulièrement sur le côté fonctionnel sans insister sur ce qui revient à l'autre fonction coexistante.

De cette manière une seconde description complémentaire, faite à la fonction autre que l'alcoolique, trouvera sa place toute naturelle et terminera l'histoire *mixte* des composés à fonction mixte également.

Venons maintenant à la division générale de cette classe de corps.

En s'appuyant sur la fonction, ainsi que nous l'avons dit, elle se déduit, pour ainsi dire d'elle-même,

Et l'on aura successivement :

Livre I. Alcools-phénols.
Livre II. Alcools-éthers.
Livre III. Alcools-aldéhydes.
Livre IV. Alcools-acides.
Livre V. Alcools-amines (et alcools-amides).
Livre VI. Alcools à fonction multiple.
Livre VII. Alcools à fonction indéterminée, soit comme nombre, soit comme nature.

Dans chaque livre la subdivision s'établira naturellement par chapitres, d'après le nombre des fonctions alcooliques ou phénoliques.

## ALCOOLS-PHÉNOLS

Dans les alcools à fonction mixte le premier groupe est inséparable de l'étude générale des alcools et fait directement corps avec elle. C'est celui des *alcools-phé-*

*nols*, composés qui présentent dans leur fonction la superposition des deux grandes catégories d'alcools.

Ce groupe de corps se présente ici allégé de tous les composés qui présentent une autre fonction (aldéhyde, éther, acide, etc.), en dehors de l'alcool-phénol proprement dit.

Le type naturel est la saligénine, découverte en 1845, par Piria ; c'est un mono-alcool monophénol répondant à la formule $C^{14}H^8O^4$.

A côté de ce type régulier, qui nous montre le cas le plus simple possible, on peut citer d'autres alcools-phénols dont la constitution est de plus en plus complexe.

L'alcool naphténique de M. Neuhof, bien que son étude demeure encore bien incomplète, paraît participer à la fois des alcools et des phénols.

Il dérive, comme on sait, de la naphtaline, dont la constitution, encore mal définie à l'heure actuelle, n'en comporte pas moins la présence de molécules acétyléniques groupées diversement les unes des autres. Si donc on y admet un noyau benzine, le reste de l'acétylène offrira un état différent, et puisque l'alcool en question est tétratomique, il faut qu'une fonction alcoolique au moins soit autre que rigoureusement phénolique.

Sans insister davantage à cet endroit, passons maintenant au phtalol de M. Baeyer.

C'est un corps triatomique, faisant fonction de phénol-alcool selon les vraisemblances, et qui paraît correspondre à l'une des catégories signalées dans les *poly-alcools aromatiques*, lorsque les carbinols qui produisent la polyatomicité alcoolique sont distincts et plus ou moins séparés.

Ici nous sommes en présence de plusieurs noyaux benzéniques. La séparation des fonctions alcooliques sur différents noyaux peut aussi fournir des alcools-phénols de constitution variable. Aussi le *phtalol* de M. Bæyer, formé aux dépens de la phtaline du phénol peut être représenté par la formule atomique

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH(C^6H^4.OH)^2 \\ CH^2.OH \end{array} \right.$$

qui le montre comme alcool primaire en même temps que phénol diatomique et tribenzénique. Si cette constitution est définitivement vérifiée, le phtalol sera le type des alcools aromatiques en même temps diphénols (V. p. CVII et CIX).

Si l'on voulait suivre plus loin ce courant d'idées, on arriverait à ranger dans les corps à fonction mixte les alcools polyatomiques, qui appartiennent à la fois aux alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Nous en restons aux alcools-phénols seulement, mais il est bon de rappeler que pour certains savants la catégorie des phénols se confond avec celle des alcools tertiaires.

Nous ne pensons pas qu'il y ait avantage quant à présent à pousser à fond cet ordre de considérations, et nous passons aux réactions générales des alcools-phénols.

En dehors de celles qui découlent de la définition même, nous ne voyons guère à signaler que la tendance qu'ils présentent à former des polymères résineux.

C'est ainsi que, sous l'influence de la chaleur, de la potasse à l'ébullition, ou des acides minéraux, la saligénine se change en un anhydride

$$(C^{14}H^6O^2)^n,$$

composé amorphe, insoluble et fixe.

C'est une propriété que nous retrouverons dans les corps de fonction semblable.

Nous terminons par la liste des principaux types d'alcools-phénols.

## Alcools-phénols.

DIATOMIQUE : Saligénine $C^{14}H^{8}O^{4}$.

TRIATOMIQUE : Phtalol $C^{40}H^{18}O^{6}$ (alcool-diphénol).

TÉTRATOMIQUE : Alcool naphténique $C^{20}H^{12}O^{8}$ (?).

HEXATOMIQUE : Chrysarobine $C^{60}C^{26}O^{14}$ (dialcool-tétraphénol).

## ALCOOLS-ÉTHERS

Si l'on n'avait eu soin de grouper autour des alcools polyatomiques les éthers non saturés qui en dérivent, il est facile de se rendre compte que ce groupe pourrait présenter un développement immense.

Il est réduit, bien entendu, uniquement aux composés qu'il n'est pas possible de rattacher à des alcools déjà isolés et décrits.

On le subdivise forcément en :

1° Alcools-éthers ;

2° Phénols-éthers ;

3° Alcools-phénols-éthers.

A partir de ce moment la fonction phénolique compte comme alcool.

Prenons quelques exemples afin de préciser les idées :

Parmi les alcools-éthers, nous citerons l'alcool anisique de MM. Cannizzaro et Bertagnini.

Parmi les phénols-éthers, l'eugénol de M. Cahours, qui se rattache au phényl propylène $C^{12}H^{4}(C^{6}H^{6})$ par l'intermédiaire d'un phénol diatomique inconnu, qui répondrait à la formule $C^{18}H^{10}O^{4}$.

L'alcool vanillique de M. Tiemann est alcool-phénol en même temps qu'éther.

L'alcool pipéronylique (MM. Fittig et Remsen) et l'alcool coniférylique (M. Tiemann) ont une constitution analogue.

Ces alcools font partie du groupe protocatéchique, ils ont un certain nombre de dérivés dont la nature est très voisine.

On évite généralement de les séparer les uns des autres.

L'alcool pipéronylique toutefois présente quelque chose de particulier dans la manière dont les deux fonctions phénoliques de l'alcool protocatéchique (alcool-diphénol) sont éthérifiées par un alcool diatomique hypothétique se rattachant au formène.

C'est ce que traduit la formule atomique suivante :

$$C^6H^3\begin{cases} CH^2OH \\ -O- \\ O \end{cases} CH^2$$

Ces types relativement simples sont formés au moyen des aldéhydes correspondants par une réaction hydrogénante, qui donne en même temps naissance à des composés dans lesquels la fonction s'accumule par un mécanisme sur lequel nous avons longuement appelé déjà l'attention.

L'aldéhyde vanillique, point de départ du groupe vanillique, fournit donc de l'alcool vanillique et l'hydrovanilloïne $C^{32}H^{18}O^{12}$ qui est un glycol-diphénol-éther.

L'alcool pipéronylique ou plutôt le pipéronal, son aldéhyde, donne dans les mêmes conditions l'hydropipéroïne $C^{32}H^{14}O^{12}$, et son isomère l'isohydropipéroïne, dont la fonction est analogue.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces faits, comparables de tout point à ce que nous avons vu relativement à la formation de la pinacône, à celle de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne, etc. (V. p. XXX et CI).

Ces alcools-phénols-éthers présentent fréquemment l'aptitude à former, comme la saligénine, des polymères résineux.

C'est ainsi que l'alcool vanillique fournit de la vanillirétine, à peu près dans les mêmes conditions que celles qui donnent naissance à la salirétine.

On pourrait aussi mentionner l'alcool coniférylique, qui fournit un produit analogue.

Avec les *polyphénols-éthers* tels que :

La gentisine,

L'hespérétine,

La quercétine,

nous arrivons à un groupe de corps anciennement regardés comme des glucosides, mais que les récents travaux de M. Hlasiwetz et de ses collaborateurs tendent à rattacher à la phloroglucine ou à ses isomères.

D'ailleurs il faut reconnaître qu'avant d'en arriver aux *phloroglucides* proprement dites, les produits naturels subissent des dédoublements dans les produits desquels on trouve soit des glucoses, soit des corps sucrés voisins. En résumé, le nombre des phloroglucides est déjà considérable, et leur étude générale ne saurait être séparée de celle des glucosides.

Dans plusieurs cas, on constate même simultanément la formation de la phloroglucine et d'un glucose aux dépens d'un même produit naturel.

La xanthorhamnine, comme nous l'avons dit page 338, se dédouble en isodulcite et *rhamnétine* laquelle est un phloroglucide comme la quercétine elle-même. (MM. Liebermann et Haarmann).

La quercétine de M. Chevreul offre un dédoublement tout semblable.

Enfin l'*hespéridine*, qui se dédouble, *sans fixation d'eau*, en glucose et hespérétine,

$$\underbrace{C^{44}H^{26}O^{24}}_{\text{Hespéridine}} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C^{32}H^{14}O^{12}}_{\text{Hespérétine}}.$$

nous fournit la transition, pour ainsi dire insensible, qui conduit aux glucosides et au glucose lui-même.

Les glucoses ont été laissés parmi les alcools hexatomiques et nous avons dit pourquoi il paraît préférable de se conformer en cela à l'usage établi.

Cependant les réactions aldéhydiques de plusieurs glucoses des plus importants sont notoirement connues. Il suffit de rappeler la formule atomique

$$CH^2.OH - (CH.OH)^4 - CHO$$

du glucose ordinaire, qui le présente comme un alcool primaire tétrasecondaire et en outre aldéhyde. A ce titre il eût pu figurer parmi les alcools à fonction complexe. Mais la prédominance de la fonction alcoolique est tellement manifeste que l'hésitation n'est pas permise jusqu'à nouvel ordre.

Reste maintenant à dire un mot des glucosides eux-mêmes.

Bien que leur description détaillée ne rentre pas positivement dans le cadre des alcools, surtout pour ceux dont la fonction est encore indéterminée, il ne sera pas mal à propos, dans ces généralités, d'indiquer la division de ce groupe assez peu homogène.

On sait que de nos jours le terme de *glucoside* est pris dans des acceptions diverses, et appliqué à des composés d'origine et de constitution assez différentes.

En adoptant, pour les dérivés formés aux dépens des sucres ou des glucoses seulement, le nom de *saccharides* ou polysaccharides, M. Berthelot a déjà fait sortir de ce groupe un certain nombre de corps (amidon, dextrine, etc.) et diminué ainsi la confusion.

Quant au reste, il nous paraît convenable de les diviser en deux séries bien distinctes au point de vue fonctionnel.

1° *Glucosides ordinaires*. — Les uns naturels, les autres artificiels, mais tous pouvant être envisagés comme éthers proprement dits des glucoses. Ils sont renvoyés à la description ultérieure des ÉTHERS, et simplement énumérés à la suite du glucose lui-même.

2° *Glucosides à fonction complexe* et plus ou moins mal déterminée, qui font retour aux alcools-éthers, ou bien rentrent en définitive dans les composés dont la fonction complexe est indéterminée.

Ces derniers viennent naturellement se placer à côté des phloroglucides complexes dont il vient d'être question.

## ALCOOLS-ALDÉHYDES

Ce groupe se subdivise très simplement en :

Alcools-aldéhydes ;

Alcools-acétones ;

Alcools-quinons ou carbonyles.

Dans la première catégorie nous trouvons comme type important l'aldéhyde protocatéchique, qui est en même temps diphénol (MM. Fittig et Remsen).

Et la vanilline ou aldéhyde vanillique à la fois aldéhyde-alcool et éther. Son importance est surtout considérable comme noyau du groupe vanillique, qui se place à côté du groupe protocatéchique.

Comme *alcools-acétones*, le benzoyl carbinol de MM. Staedel et Rügheimer et peut-être l'oxocténol de M. Boutlerow.

Vient ensuite l'ensemble le plus important peut-être parmi les alcools à fonction mixte, à savoir les oxyanthraquinons. Ils sont à la fois polyphénols et quinons, ou acétones-carbonyles.

Ce groupe comprend plus de vingt composés distincts dont un grand nombre d'isomères.

C'est ainsi que l'alizarine, qui est l'un des dioxyanthraquinons ne compte pas moins de neuf isomères distingués et décrits isolément.

Ces composés intéressent surtout la fonction alcool en général, attendu qu'ils semblent appelés à fournir de nombreux termes de passage entre les alcools acétyléniques ne contenant que des noyaux benzéniques (phénols proprement dits) et ceux dans lesquels l'eau alcoolique est fixée en dehors d'un noyau benzine, mais sur une molécule acétylénique, ce qui est encore différent du carbinol véritable dont la nature est forménique.

Certains alcools dérivés de la naphtaline paraissent offrir une particularité du même ordre ainsi que nous l'avons remarqué déjà.

### Liste des principaux alcools-aldéhydes.

Aldéhyde protocatéchique.
Alcool furfurolique et ses dérivés.
Vanilline.
Orcylaldéhyde.
Benzoyl carbinol (alcool-acétone).
Oxocténol.
Oxythymoquinons.
Oxyanthraquinons.
Dioxychrysoquinon (chrysézarine).

On remarquera que l'orcylaldéhyde de MM. Tiemann et Helkenberg résulte de l'action du chloroforme en solution alcaline (réaction de Renner) sur l'orcine, et pourrait, en conséquence, être renvoyé comme dérivé à la suite de ce phénol.

## ALCOOLS-ACIDES

Les alcools-acides ont été pour la plupart connus et étudiés par leur fonction acide avant de l'être par la fonction alcool.

Aussi laissons-nous de côté tous les corps de ce genre dans lesquels la fonction alcoolique n'est pas prédominante, et en particulier tous les acides monoalcools.

On sait que dans ce groupe figurent presque tous les acides dont le nom est ordinairement précédé du préfixe *oxy*.

Ceux dont il sera question sont subdivisés, toutes les fois que cela est possible, en *alcools-acides* et *phénols-acides*.

L'énumération ci-dessous nous suffira pour donner une idée de l'étendue et des limites de ce groupe important :

## 1. Alcools-acides.

ACIDES MONOALCOOLIQUES (Pour mémoire).

BIALCOOLIQUES ET MONOBASIQUES

Acide glycérique.
Acide santonique et isomères.

TRIALCOOLIQUES ET BIBASIQUES

Acide aposorbique.

TRIALCOOLIQUES ET MONOBASIQUES

Acide érythroglucique.

TÉTRALCOOLIQUES ET BIBASIQUES

Acides saccharique et mucique.

PENTALCOOLIQUES ET MONOBASIQUES

Acide mannitique.
Acide isodulcitique.
Acide glycuronique.
Acide phtalaldéhydique.

## 2. Phénols-acides

ACIDES MONOPHÉNOLIQUES (Pour mémoire).

DIPHÉNOLIQUES ET MONOBASIQUES

Acides dioxybenzoïques.
Acides orselliques.
Acide ombellique.

TRIPHÉNOLIQUES ET MONOBASIQUES

Acide gallique.

### TÉTRAPHÉNOLIQUES ET MONOBASIQUES

Acide quinique (?)
Acide carboxylique et ses dérivés.
Acides croconique et rhodizonique.

## ALCOOLS-ALCALIS ET ALCOOLS-AMIDES

Ce sont des alcools quaternaires, dans lesquels l'azote n'est pas substitué à l'hydrogène, ainsi qu'il en est par exemple pour les dérivés nitrés ou nitrosés des phénols.

Ils sont peu nombreux, ou du moins la fonction alcool n'est pas le côté prédominant dans leur histoire chimique.

Les ammoniaques composées, qui peuvent s'envisager comme des éthers ammoniacaux des alcools seront décrites ailleurs d'une manière spéciale et détaillée.

Nous citerons seulement ici la névrine à cause de son importance physiologique.

## ALCOOLS A FONCTION MULTIPLE

Il va de soi que, dans les alcools multivalents, dès que l'atomicité atteint ou dépasse trois, la transformation séparée de deux au moins d'entre eux fournira un alcool à fonction multiple.

Déjà l'aldéhyde vanillique, pour ne parler que de ce corps, a été signalé à ce point de vue comme étant un phénol-éther-aldéhyde, et c'est à ce titre que nous le retrouvons ici. Il représente la notion réduite à sa plus simple expression si l'on peut dire. Mais la complication peut devenir beaucoup plus grande.

Sans développer ce côté théorique, il nous paraît plus utile de signaler la présence dans ce groupe du tannin de la noix de galle, ou acide digallique, qui paraît fonctionner comme pentaphénol-éther-acide monobasique, et de l'acide ellagique, dont la constitution, très voisine, est cependant moins bien établie. C'est probablement un tétra phénol-éther, mais la basicité reste encore indéterminée.

**Alcools à fonction multiple. — Types principaux.**

Vanilline.
Glucosides à fonction complexe : amygdaline, acide myronique, etc. (Mémoire).
Maclurine.
Tannin.
Acide ellagique.

## ALCOOLS A FONCTION MULTIPLE ET PEU CONNUE.

Enfin, de même que les botanistes terminent leurs listes de classification par les *plantæ incertæ sedis*, nous aurons en dernier lieu un groupe d'alcools à fonction complexe, mais indéterminée, où se rassembleront tous les alcools qu'on ne peut placer avec quelque certitude dans les catégories précédemment définies.

Évidemment ce groupe est le dernier, et en raison même de la nature indéterminée des composés qui s'y rencontrent il ne serait guère possible d'y établir un ordre méthodique.

Du moment que, par définition même, les corps réunis en cet endroit n'y sont que provisoirement, et jusqu'au moment où leur constitution deviendra connue, il ne s'agit guère que d'une simple liste, et l'ordre alphabétique est le seul qui puisse être adopté.

Cela étant, il devient inutile de reproduire cette énumération ; elle ferait double emploi avec celle que l'on trouvera à la fin du volume.

---

## APPENDICE AUX ALCOOLS.

Nous ne devons pas terminer ces généralités sans consacrer au moins un appendice (ainsi du reste qu'il sera fait dans la description elle-même) aux alcools qui semblent au premier abord placés en dehors de la définition initiale.

Cette définition paraît en effet limiter la notion aux composés formés seulement de trois éléments : carbone, hydrogène et oxygène.

Le moment est venu d'élargir un peu la donnée première pour l'étendre à des corps nombreux, formés de quatre éléments et au besoin davantage, et même sans exclure d'une manière complète les composés purement minéraux. C'est ce qu'il faut maintenant établir.

Déjà nous avons eu soin, immédiatement après la définition elle-même, de faire pressentir que la composition ternaire n'avait rien d'absolu, et nous verrons, au courant de la description, nombre de composés, formés aux dépens des alcools par substitution, et qui gardent la fonction alcoolique bien que l'hydrogène soit remplacé en tout ou en partie par le chlore, le brome, la vapeur nitreuse, etc., ce qui conduit déjà à compter au besoin cinq éléments faisant partie d'un même alcool.

Les exemples de ce genre sont trop nombreux et trop connus pour qu'il soit utile d'en citer un seul.

Jusqu'ici nous n'envisageons que la substitution de l'hydrogène, on pourrait aussi, par remplacement des éléments de l'eau, avoir à mentionner l'entrée, dans la molécule d'un alcool, de composés tels que les acides qui se substitueraient aux éléments de l'eau pour donner naissance aux éthers. Ici, changement de fonction, ou du moins production d'un alcool à fonction mixte.

Ces phénomènes sont également trop fréquents et trop connus pour nous arrêter.

*Alcools sulfurés.* — Nous n'avons pas encore épuisé la série des conséquences qui découlent de la théorie des substitutions, dont Dumas a enrichi la science; ou pour mieux dire nous ne faisons qu'arriver au seuil de la question qu'il nous reste à traiter. Nous venons de parler des éthers; certains d'entre eux, formés au moyen de l'acide sulfhydrique, peuvent en effet s'envisager comme des *alcools sulfurés*, $H^2O^2$ étant remplacé par $H^2S^2$ à volumes égaux. Cela revient à substituer le soufre à l'oxygène sans toucher à la fonction alcool. On connaît en effet de nombreux alcools sulfurés dont l'origine est celle que nous venons d'indiquer, et même des phénols sulfurés :

Thiothymol,

Thiorésorcine, etc.,

Et, parmi les types les plus simples, il convient de placer le composé $C^{12}H^6S^2$ obtenu par MM. Friedel et Crafts.

Toujours dans le même ordre d'idées, on peut citer des alcools multivalents dans lesquels une atomicité (ou davantage) garde la composition oxygénée qui est habituelle et normale tandis que l'autre, au contraire, est modifiée par la substitution du soufre à l'oxygène.

Citons l'*acide hydrothiocroconique* de M. Lerch.

L'acide hydrocroconique (acide dialcool) étant

$$C^{10}O^6(H^2O^2)(H^2O^2),$$

l'acide hydrothiocroconique est tout simplement

$$C^{10}O^6(H^2O^2)(H^2S^2),$$

dialcoolique comme le premier.

Deux des trois éléments du composé ternaire sont donc susceptibles de subir isolément ou simultanément la substitution dans des conditions convenablement choisies.

Voyons à présent si le troisième, le carbone, peut se prêter à quelque chose d'analogue.

Si le carbone est susceptible d'être remplacé par un autre métalloïde, le silicum évidemment est le premier auquel on doive songer, en consultant les analogies.

Et c'est lui aussi qui a servi de base aux premiers essais dans cette direction qui aient été couronnés par le succès.

*Alcools siliciés.* — Il y a environ une quinzaine d'années, en effet, que M. Friedel, aidé de MM Crafts et Ladenburg, a fait entrer dans la science un groupe désigné par lui sous le nom de *composés organiques du silicium.*

Ce ne fut pas sans émotion que les chimistes virent alors apparaître des carbures, des alcools, des éthers, des acides, etc., dans lesquels le silicium est substitué au carbone.

Pour nous borner à ce qui touche aux alcools, nous citerons, parmi les alcools monoatomiques :

L'alcool silico-nonylique $C^{16}Si^2H^{20}O^2$;

L'alcool silico-heptylique $C^{12}Si^2H^{16}O^2$,

et, parmi les alcools polyatomiques, un dérivé triéthylique d'une *glycérine silico-aromatique*.

Ces brillants résultats, appréciés comme ils méritaient d'ailleurs de l'être, furent le point de départ d'espérances et de visées théoriques qui n'allaient d'abord à rien moins qu'à constituer une chimie du silicium parallèle à la chimie du carbone.

Depuis, les difficultés se sont montrées, et la question n'a guère fait de progrès.

En ce qui concerne la fonction alcool, il est difficile de déterminer si le silicium intervient et dans quelle mesure.

Il serait surtout curieux de savoir si ce métalloïde remplace le carbone dans l'édifice qui intéresse la fonction alcool ;

Ou, ce qui revient au même, si le silicium est en rapport avec l'eau alcoolique pour constituer un carbinol silicié, ou simplement engagé par substitution dans un carbure dont une partie seulement est affectée à la destination spéciale carbinolique, laquelle peut être tout à fait étrangère au silicium fixé dans une autre portion de la molécule.

Pour lever tous les doutes à cet égard, il serait désirable d'obtenir un composé dans lequel le carbone soit remplacé complètement et non partiellement.

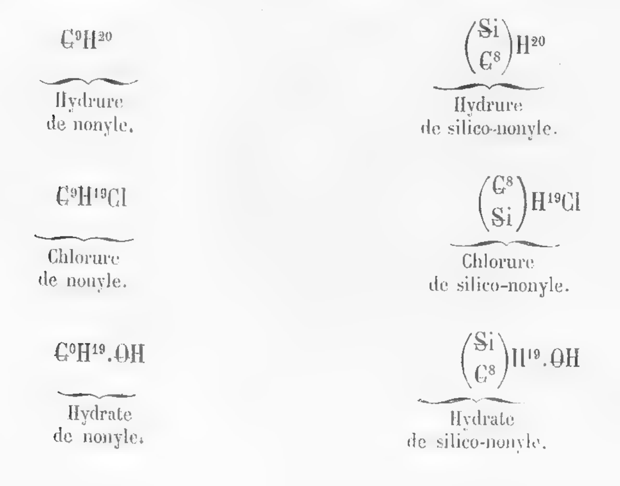
Autrement on peut toujours envisager les dérivés alcooliques du silicium comme des alcools produits à partir de carbures forméniques dans lesquels un carbone est remplacé par un silicium, sans que ce dernier soit en rapport avec l'eau alcoolique, à peu près comme dans les alcools aromatiques la benzine, est en dehors de l'eau alcoolique, et englobée non comme triacétylène, mais comme carbure saturé, dans un carbinol qui conserve toutes ses allures habituelles.

C'est ainsi, du reste, que les choses sont présentées par M. Friedel, l'auteur principal des découvertes qui nous occupent.

L'hydrure du nonyle étant

$$C^9H^{20} \text{ ou } C(C^2H^5)^4,$$

on a les deux séries suivantes, qui se correspondent terme pour terme :



La formule développée de l'hydrate de silico-nonyle (alcool silico-nonylique) devient

$$Si(C^2H^5)^3(C^2H^4.OH).$$

dans laquelle le carbinol conserve sa composition ordinaire.

## La fonction alcool en chimie minérale

La fonction alcool a été découverte et caractérisée en chimie organique, et comme on l'a vu par tout ce qui précède, c'est là qu'elle acquiert en tous sens un développement des plus remarquables.

Mais si nous voulons résumer en une seule donnée ce que nous savons à cet égard, nous dirons que la fonction alcool, dans son essence, est plutôt une question de structure que de nature des éléments eux-mêmes.

Dès lors rien d'impossible, en principe, à ce que des éléments purement minéraux puissent se prêter, ne fût-ce que par exception, à la formation d'édifices moléculaires capables de conserver à une ou plusieurs molécules d'eau leur fonction alcoolique.

En fait, on peut rappeler un certain nombre de corps qui paraissent doués de propriétés au moins voisines.

Tel est par exemple l'acide carbonique, placé à la limite de la chimie minérale, et qui compte également en chimie organique, où généralement on l'envisage comme le premier terme des *acides-alcools*.

Si cet exemple paraît suspect, comme emprunté à la chimie du carbone, nous prendrons alors l'acide phosphorique et les acides de constitution semblable comme l'acide arsénique, ou encore l'acide borique, l'acide silicique, etc.

L'acide phosphorique en effet, comme l'ont démontré les expériences de MM. Berthelot et Louguinine, se comporte à la manière d'un *acide monobasique à fonction mixte*. Les trois équivalents de base qu'il est susceptible de fixer le sont à des titres différents, et chacun avec un dégagement de chaleur distinct.

Le premier étant comparable à ce qui se passe dans la formation des azotates ou du chlorure ; le second, comparable à la formation des carbonates ou borates ; le troisième, à celle des alcoolates alcalins.

On sait que l'étude des saturations en présence de la soude, au moyen de l'hélianthine ou de la phtaléine (M. Joly), de divers réactifs colorés (M. Berthelot), est venue dernièrement à l'appui des déterminations thermochimiques.

L'une des trois fonctions se rapproche donc de la fonction alcoolique, bien qu'on ne puisse pas encore conclure à l'identité d'une manière définitive.

Si maintenant nous passons aux oxydes métalliques, nous trouverons dans le groupe des sesquioxydes

$$M^2O^3,n(H^2O^2)$$

(alumine, sesquioxyde de fer, etc.) des corps dont les affinités lentes et peu énergiques, les polymérisations, les combinaisons réciproques que l'on peut rapprocher des éthers, offrent tout un ensemble de faits qui pourraient être invoqués à l'appui de l'hypothèse dont il s'agit.

On pourrait également nommer certains oxydes (oxyde de cuivre hydraté et autres) et rappeler leurs combinaisons faciles avec les alcools polyatomiques (M. Jungfleisch, M. Grimaux).

Mais il est temps de s'arrêter.

Dans cet ordre de considérations, c'est assez d'esquisser : au lecteur de suppléer, si besoin est, pour le reste. D'ailleurs, nous avons prononcé le mot d'hypothèse, car sur ce sujet nous en sommes encore, ou peu s'en faut, aux conjectures.

Développer des conjectures, même vraisemblables, quand il ne se trouve pas derrière elles un appui expérimental suffisant, nous paraît au moins inutile.

Les hypothèses sont légitimes, elles sont même nécessaires pour engager les choses au laboratoire, mais c'est ce dernier qui se charge ou de les confirmer définitivement, ou de les faire rentrer dans le néant.

Dans une science expérimentale avant tout comme l'est la chimie, les hypothèses n'ont d'autre valeur (on pourrait presque dire de raison d'être et d'existence possible) que celle qu'elles tiennent de leur parenté plus ou moins prochaine avec les faits expérimentalement établis.

Les questions dont nous parlons appellent des expériences nouvelles. Aussi dirons-nous (pour terminer en paraphrasant un mot célèbre) : Ce qui importe, c'est de travailler et d'instituer des expériences : ce sont les hypothèses qui manquent le moins.

---

## BIBLIOGRAPHIE


Achard. — *Ann. de Chimie*, t. XXXII, p. 163 et 173.
Alekine. — *Journ. Soc. Chim. russe*, 1885, t. XVI, 4ᵉ fascicule.
Alekine. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 328.
Baeyer. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXII, p. 594.
Balard. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XII, p. 294.
Barth et Schreder. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 74.
Barth et Schreder. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 228.
Beilstein et Kuhlberg. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVII, p. 339.
Bender. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 256.
Benedikt et Julius. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 650.
Berthelot. — *Comptes rendus*, t. LX, p. 30.
Berthelot. — *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 668 et 672.
Berthelot. — *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. VI, p. 398.
Berthelot. — *Leçons sur les méthodes générales de synthèses.* Paris. 1864.
Berthelot. — *Leçons sur les principes sucrés.* Paris, 1862.
Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse.* 1858.
Berthelot. — *La synthèse chimique.* Paris, 1876.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XII, p. 91.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XIX, p. 429.

BERTHELOT. — *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. LXVI, p. 110, et t. LXVIII, p. 270.
BERTHELOT. — *Annales de Chimie et de Physique* (5), p. 236.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LIII, p. 76.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LVI, p. 54 et 78.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVII, p. 298, et t. LVI, p. 52.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIII, p. 40 et 41.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLI, p. 216.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LII, p. 428.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVII, p. 297.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LII, p. 450.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. L, p. 322, et t. XLI, p. 452.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVI, p. 85.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIII, p. 38.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LII, p. 97.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim et de Phys.* (4), t. XX, p. 480.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LI, p. 81, et t. LXI, p. 486.
BERTHELOT. — *Ann de Chim. et de Phys.* (3), t. LIII, p. 90.
BERTHELOT. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 101.
BERTHELOT et DE LUCA. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIII, p. 257.
BERTHELOT et DE LUCA. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVIII, p. 286 et 257.
BERTHELOT et DE LUCA. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVIII, p. 320 et t. LI, p. 58.
BERTHELOT et DE LUCA. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIV, p. 495.
BERTHELOT et OGIER. *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. XXIII, p. 201.
BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXV, p. 385, t. LXVI, p. 5.
BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXIII, p. 128.
BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XVIII, p. 128.
BERTHELOT ET WERNER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIII, p. 148.
BERTHELOT ET WERNER. — *Comptes rendus*, t. C, p. 688 et 797.
BIEDERMANN ET LEDOUX. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 210.
BIOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LII, p. 58.
BIOT et PERSOZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LII, p. 72.
BOHN ET HEUMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, t XL, p. 222.
BOUCHARDAT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XXVII, p. 74.
G. BOUCHARDAT. — *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1008.
G. BOUCHARDAT. — *Ann de Chim. et de Phys.* (5), t. XXVII, p. 210, p. 84 et p. 145.
BOUDET. — *Ann. de Chimie*, t. XL, p. 123.
BOUIS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIV, p. 77.
BOUIS. — *Annales de Ch. et de Phys.* (3), t. XXI, p. 3.
BOUTLEROW. — *Zeitsch. für Chem.*, 1871, p. 484.
BOUTLEROW. — *Bull. de Soc. Chim.* (2), t. II, p. 107, et t. VII, p. 186.
BRACONNOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXVIII, p. 237.
BRACONNOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXXII, p. 428.
BRODIE. — *Ann. der Chem. und. Pharm.*. t. LXVII, p. 201.
BRODIE. — *Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. LXXI, p. 144.
BRUGNATELLI. — *Ann. de Chimie*, t. XXXI, p. 123.
CAHOURS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXIII, p. 327.
CAHOURS. — *Ann. de Chim et de Phys.* (2), t. LXX, p. 81, et t. LXV, p. 193.
CAHOURS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXX, p. 81.
CAHOURS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXXV, p. 193.
CAHOURS ET DEMARÇAY. — *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 688.
CAHOURS ET DEMARÇAY. — *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 991.
CALDERON. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 234.
CALM. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2786.
CANNIZZARO. — *Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. LXXXVIII, p. 129.
CANNIZZARO ET BERTAGNINI. — *Cimento*, t. I, p. 99.
CARIUS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXIX, p. 112
CAVENTOU. — *Ann. de Chim. ét de Phys.* (2), t. XXXI, p. 337.
CAVEZZALI. — *Ann. de Chimie*, t. XXXIX, p. 110.
CHEVREUL. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXII, p. 113.
CHEVREUL. — *Considérations sur l'analyse organique.*
CHEVREUL. — *Recherches sur les corps gras*, 1823.
CHANCEL. — *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 410.
CHANCEL. — *Bull. Soc. Chim.*. t. XL, p. 2.

CLAESSON. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, p. 49 et 502.
CLAUS ET RIEMANN. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI. p. 1598.
CLAUS. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 178.
COLSON. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIII, p. 6.
COLSON. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 362, et t. XLII, p. 193.
COUTOULENC. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 133.
DABIT. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIII, p. 78.
DAFERT. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVII. p. 227.
DE LALANDE. — *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 669.
DE LUYNES. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. II, p. 383.
DEMOLE. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 87.
DESTREM. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, p. 65.
DIANINE. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 509.
DUBRUNFAUT. — *Annales de Ch. et de Phys.* (3), t. XXI, p. 169 et 178.
DUISBERG ET VON PECHMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 587.
DUISBERG. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 45.
DUMAS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LVI, p. 314.
DUMAS et BOULLAY. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XXXVI, p. 297.
DUMAS et BOULLAY. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XXXVII, p. 15.
DUMAS et BOULLAY. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XXXVI, p. 295.
DUMAS et BOULLAY. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XXXVII, p. 15.
DUMAS et PÉLIGOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LVII, p. 5, et t. LXII. p. 5.
DUMAS et PÉLIGOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LVII, p. 5, et t. LVII, p. 305
DUSART. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 752.
DUTRONE DE LA COUTURE. — *Ann. de Chimie*, t. VI. p. 51.
ERDMANN ET FITTIG. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX. 480.
ETTI. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 75.
FABRONI. — *Ann. de Chimie*, t. X, p. 29.
FABRONI. — *Ann. de Chimie*, t. XXXI, p. 299.
FARADAY. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XXXIV, p. 164.
FAUCONNIER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 119, et XLII, p. 194.
FAYEN. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LVI, p. 337, t. LX. p. 441. et t. LXV, p. 225.
FIALA. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 649.
O. FISCHER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 189.
FITTICA. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXVII, p. 176.
FITTICA. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 131.
A. FITZ. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 208.
FLAVITZKY. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 214.
FOURCROY. — *Ann. de Chimie*, t. XXIII, p. 203.
FOURCROY et VAUQUELIN. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII. p. 203.
FOSSEK. — *Monatsch. für Chemie*, t. V, p. 119.
FRENTZEL. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 205.
FRIEDEL. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XVI, p. 310.
FRIEDEL. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XVI, p. 320.
FRIEDEL. — *Comptes rendus*, t. LV, p. 53 et 292.
FRIEDEL ET CRAFTS. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX. p. 2, 49, 99, 242, 434.
FRIEDEL ET DA SILVA. — *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1594.
FRIEDLÆNDER. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2075.
A. GAUTHIER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 530.
GAY-LUSSAC. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2),, t. XIII, p. 78.
GAY-LUSSAC. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XCV, p. 311.
GERHARDT. — *Traité de Chimie organique*. 1856.
GERHARDT. — *Précis de Chimie organique*. 1844-1845.
GERHARDT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXVII. p. 294.
GILPIN. — *Ann. de Chimie*, t. XXIII, p. 139.
GRAEBE. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 248.
GRIMAUX. — *Bull. Soc. Chim.*, (2), t. XX, p. 110.
GRIMAUX. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 157.
GRIMAUX. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 206.
GRIMAUX. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XXVI, p. 331.
GUÉRIN-VARRY. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XLIX. p. 248, et LXI, p. 66.
GULDBERG ET WAAGE. — *Journ. für prakt. Chem.*, N. F., t. XIX, p. 79, 1879.
GUTKNECHT. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XII, p. 622.

Gutknecht. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 305.
Hagen et Liebermann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 240.
Hantzsch. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 481.
Heim. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 574.
C. Hell et F. Urech. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 1240.
Hennel. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XXXV, p. 154.
Henninger. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 625.
Henry. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 280 et 323.
L. Henry. — *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XVIII, p. 236. 1872.
Herzfeld. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCXX, p. 335.
Hofmann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 202.
Hofmann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 463.
Hunoeus et Zincke. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 198.
Hunt. — *Jahresb. von Liebig*, 1849, p. 391.
Immendorgf. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1884, p. 1036.
Jungfleisch. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 98 et 465 et XLI, p. 50.
Jungfleisch et Lefranc. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 97.
Jacquelain. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXXIII, p. 167.
Jawein. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 26.
Kabloukoff. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIII, p. 111.
Kabloukoff. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, p. 347.
Kachler et Spitzer. — *Monatsch. der Chem.*, 1884, t. V, p. 50.
Kachler et Spitzer. — *Monatsch. für Chemie*, t. V, p. 50.
Kalckoff. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 91.
Kanonnikoff et A. Saytzeff. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VII, p. 1650, et t. VIII, p. 1683.
Kastellyn. — *Ann. de Chimie*, t. XIII, p. 72 et XXVI, p. 296.
Kékulé. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XXVI, p. 128.
Kékulé. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 795.
Kiliani. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, 486.
Kiliani. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 152.
Klein. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 195.
Kobek. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2096.
Kolbe. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXII, p. 102.
Kolbe. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 344.
Kolly. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 395.
E. Kopp. — *Jahresb. von Liebig*, 1849, p. 450.
Körner. — *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 564.
Kossmann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 246.
Kraut. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCII, p. 66.
Latschinoff. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 554.
Laurent. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXI, p. 125.
Lavoisier. — *Ann. de Chimie*, t. XXXVI, p. 115.
Le Bel. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 106 et 147, et XXXIV, p. 129.
Lewkowitsch. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2720.
Lieben et Rossi. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 137, et CLIX, p. 79.
Liebermann et Landshoff. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 603.
Liebig. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LIX, p. 289.
Liebig. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LV, p. 113, et t. LIX, p. 172 et 289.
Liebmann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 235.
Link. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 176.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 136.
Linnemann. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 249 et t. CLXI, p. 45.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLV, p. 38, et t. CLXII, p. 1.
Loring Jakson et Menke. — *Amer. Chem. Journ.*, t. V, p. 270.
Lourenço. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXVII, p. 257.
Macquer. — *Dict. de Chimie*, t. II, p. 115, 1773.
Markownikoff. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 191.
Martini et Weber. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 44.
Maxwel Simpson. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXI, p. 224.
Mazzara. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 467.
Mendius. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 128.
Menschutkin. — *Mém. de l'Acad. imp. des Sciences de Saint-Pétersbourg* (2), t. XXVI, nº 9, p. 12.
Menschutkin. — *Mém. de l'Acad. imp. des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XXV, nº 5.

MENSCHUTKIN. *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. XXIII, p. 14.
MENSCHUTKIN. — *Mém. Acad. Saint-Pétersbourg*, t. XXVI, n° 9, 1879.
MERY. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 527.
V. MEYER. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXX, p. 145.
V. MEYER. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VII, p. 1510.
V. MEYER ET J. LOCHER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 505 et 551.
MEYER ET NAEGELI. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 448.
MICHAEL. — *Amer. Chem. Journ.*, t. V, p. 350 et 388.
MISTCHERLICH. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LVII, p. 85.
MITSCHERLICH. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LV, p. 41.
MULLER. — *Ann. de Chimie*, t. XLIX, p. 66.
MUNTZ ET MARCANO. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 289.
NEVILLE ET WINTHER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 468.
NIEDERIST. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 226.
NIETZKI. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 305, 306, 443, 560.
NOELTING ET KOHN. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVII, 351.
ORTH. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 46.
ORLOFF. — *Journ. Soc. Chim. russe*, 1885, t. XVI, 4e fascicule.
PARMENTIER. — *Ann. de Chimie*, t. LVI, p. 49.
PÉLIGOT et DUMAS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LVII, p. 113. et t. LXXIII, p. 103.
PÉLIGOT et DUMAS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXXIB, p. 5.
PELLETIER. — *Ann. de Chimie*, t. XXVII, p. 202.
PELOUZE. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXIII, p. 19.
PELOUZE. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXIII, p. 21.
PELOUZE ET CAHOURS. — *Comptes rendus*, t. LVI, p. 505.
PERKIN. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XV, p. 448.
W.-H. PERRIN. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 2802.
PIEVERLING. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 177.
PIRIA. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3) t. XLVIII, p. 113.
POUTOKINE. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 190.
PRJYBYTEK. — *Journ. Soc. Chim. russe*, 1885, t. XVI, 4e fascicule.
PRJYBYTEK. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIII, p. 110.
PRJYBYTEK. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 108 et 109, et XXXVI, p. 145.
REBOUL. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LX, p. 5.
REIMER ET TIEMANN. — *Deut. Chem. Ges.*, t. IX, 824.
ROBINET. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 241.
ROBINET ET COLSON. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 110 et 313.
ROSENSTHIEL. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 219 et 407.
ROUSSEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 534.
A. ET M. SAYTZEFF. — *Deut. Chem. Ges.*, t. IX, p. 77 et 1601.
A. SAYTZEFF. — *Deut. Chem. Ges.*, t. IX, p. 1602.
A. SAYTZEFF ET SOROKINE. — *Deut. Chem. Ges.*, t. IX, p. 54.
A. SAYTZEFF ET E. WAGNER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 179.
SCHEELE. — *Sammliche Werke*, t. II, p. 303.
SCHULER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 243.
SENHOFER ET BRUNNER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 189.
SOKOLOBOFF. — *Journ. Soc. Chim. russe*, 1885, t. XVI, 4e fascicule.
STRECKER. — *Jahresb. von Liebig*, 1849, p. 454.
THENARD. — *Traité de Chimie*. Paris, 1818.
TIEMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 454.
TIEMANN ET KRAAZ. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 298.
TOEL. — *Jahresb. von Liebig*, 1849, p. 452.
TRZCINSKI. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2835.
TYPKE. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 449.
VAN ROMBURGH. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 188, 189.
VILLIERS. — *Thèse de la Faculté des Sciences*, Paris, 18 .
VINCENT ET FRIEDEL. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 206.
VOGT ET HENNINGER. — *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1107.
WANKLYN et ERLENMEYER. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXV, p. 364.
E. WAGNER. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VIII, p. 1683.
E. WAGNER. *Journ. Soc. Chim. russe*, 1885, t. XVI, 4e fascicule.
WAGNER ET A. SAYTZEFF. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VI, p. 1542, et t. VII, p. 1650.
E. WERNER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIII, p. 218.

WISCHNEGRADSKY. — *Deut. Chem. Ges.*, t. X, p. 405.
P. WISPEK. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 1577.
WROBLEWSKI ET OLSZEWSKI. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 279.
WURTZ. — *Comptes rendus*, t. LIII, p. 199.
WURTZ. — *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1361.
WURTZ. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 749.
WURTZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LIX, p. 161.
WURTZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLII, p. 129.
WURTZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. III, p. 129.
WURTZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LI, p. 94, et t. LV, p 400.
WURTZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. III, p. 129.
WURTZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. II, p. 438.
ZULKOWSKI. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 215.

# TABLE ANALYTIQUE

## PREMIÈRE PARTIE

## INTRODUCTION. — GÉNÉRALITÉS

### INTRODUCTION

## GÉNÉRALITÉS.

## ALCOOLS PROPREMENT DITS OU CARBINOLS.

## PHÉNOLS

## ALCOOLS A FONCTION MIXTE

# DEUXIÈME PARTIE

## DESCRIPTION DES ALCOOLS

# LIVRE I

## ALCOOLS MONOATOMIQUES OU MONOACIDES

On les appelle encore *alcools monovalents* ou *monoalcools*.
On les subdivise en alcools saturés d'hydrogène et en alcools non saturés.

---

# CHAPITRE I

## ALCOOLS MONOATOMIQUES SATURÉS

FORMULE GÉNÉRALE $C^{2n} H^{2n+2} O^{2}$

---

A tous égards cette série est la plus importante. On la désigne aussi sous le nom de *série forménique*, ou encore de *série éthylique*, attendu que l'alcool ordinaire, ou éthylique, qui a servi de type pour tous les autres, fait partie de ce groupe, le plus anciennement connu de tous.

Les alcools qui font partie de cette série sont nombreux. Nous les diviserons par groupes répondant chacun à une même composition centésimale, ce qui placera côte à côte les différents cas d'isomerie.

Et chaque groupe sera étudié dans un paragraphe spécial.

# § I. ALCOOL MÉTHYLIQUE

Formules { Équiv. : $C^2H^4O^2$
Atom. : $CH^4O$, ou $CH^3,OH$.

Syn. : *Esprit-de-Bois.* — *Méthylène.* — *Hydrate de méthyle.*
*Carbinol.* — *Méthylol.*

C'est le plus simple de tous les alcools, le premier de la série. On le considère comme dérivé soit du carbure $C^2H^2$, qui n'a pas encore été isolé, ses polymères formant la série dite éthylénique, soit du formène $C^2H^4$.

L'alcool méthylique ou carbinol, en raison même de la simplicité de sa constitution, diffère par ses propriétés des autres alcools, et constitue en quelque sorte un type à part.

Découvert en 1812 par Taylor, qui le désigna sous le nom d'*éther pyroligneux*, l'alcool appelé depuis *méthylique* (de μέθυ, vin, et ὕλη, bois) n'a été caractérisé comme fonction que dans le Mémoire classique de MM. Dumas et Péligot en 1835; travail à la suite duquel la classe des alcools a été constituée.

La synthèse date de 1857, elle est due à M. Berthelot.
D'autres modes de formation synthétique ont ensuite été signalés par MM. Linnemann, Lieben et Rossi, etc.

## MODES DE FORMATION DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE.

1° **Par synthèse :** on peut faire la synthèse de l'alcool méthylique en partant du formène $C^2H^4$.

Cette formation, des plus intéressantes, surtout à l'époque où elle a été réalisée, est due à M. Berthelot, qui a utilisé à cet effet l'action du chlore sur le gaz des marais.

On mélange les deux gaz à volumes égaux, et on les expose, non pas à la lumière directe du soleil, qui provoquerait une détonation dangereuse, ni à la lumière diffuse, qui resterait sans action, mais bien à la lumière solaire atténuée par une réflexion sur un mur blanc.

La réaction se produit alors régulièrement et rapidement avec formation d'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore}} = \underbrace{C^2H^3Cl}_{\text{Formène monochloré}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

On transporte sur la cuve à mercure, où l'on se débarrasse de l'acide chlorhydrique au moyen de la potasse en fragments, et l'on dissout dans l'acide acétique cristallisable l'éther méthylchlorhydrique qui reste comme résidu.

On distille la dissolution pour recueillir à l'état de pureté le formène monochloré $C^2H^3Cl$.

Et comme il est identique avec l'éther chlorhydrique de l'alcool méthylique, la seconde partie de l'opération consiste à substituer les éléments de l'eau à ceux de l'acide chlorhydrique.

On peut opérer en vase clos, et chauffer l'éther avec une solution de potasse pendant une douzaine d'heures, à la température de 100° :

$$C^2H^3Cl + KHO^2 = KCl + C^2H^4O^2.$$

On sépare les cristaux de chlorure de potassium et on distille en partie la liqueur aqueuse.

L'alcool méthylique formé passe avec les premières portions, et on le met en évidence en ajoutant du carbonate de potasse en cristaux qui s'empare de l'eau tandis que l'alcool méthylique vient surnager à la partie supérieure. Ici, comme on voit, la route est directe, il n'est besoin d'aucun intermédiaire.

Mais si l'on veut appliquer cette réaction à d'autres carbures forméniques et la transformer en méthode générale, il vaut mieux passer par l'éther acétique avant de procéder à la saponification et à la régénération de l'alcool.

Dans ce cas il suffit de chauffer vers 200° l'éther chlorhydrique avec de l'acétate de potasse desséché :

$$\underbrace{C^2H^3Cl}_{\text{Formène monochloré}} + \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate de potasse}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium}} + \underbrace{C^2H^2(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther méthylacétique.}}$$

Finalement l'éther acétique est décomposé par la potasse aqueuse et l'alcool méthylique devient libre :

$$\underbrace{C^2H^2(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther méthylacétique}} + \underbrace{KHO^2}_{\text{Potasse}} = \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate de potasse}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Alcool méthylique.}}$$

Ce n'est pas le seul mode de formation synthétique de l'alcool méthylique.

On pourrait en effet regarder comme formé par synthèse l'alcool méthylique tiré de divers éthers méthyliques obtenus eux-mêmes par voie synthétique. C'est ainsi que la méthylamine peut être préparée à partir des éléments ; elle donne naissance, comme nous le dirons plus loin, à de l'éther méthylnitreux quand on la traite par l'acide nitreux (Linnemann). Cet éther nitreux donnant à son tour l'alcool, il y a dans ce cas synthèse totale, mais il faut, pour cela, partir de la méthylamine de synthèse et non autre, sans quoi le mode de formation rentre nécessairement dans la catégorie des formations analytiques où nous le retrouverons dans un instant.

Ces formations sont d'ailleurs assez nombreuses.

2° **Par analyse**, l'alcool méthylique s'obtient quand on traite par les alcalis divers éthers méthylés qui se rencontrent dans la nature, par exemple l'essence de *Gaultheria procumbens*, qui contient une forte proportion d'éther méthylsalicylique ainsi que l'a montré M. Cahours ; ou encore quand on met en présence de

l'acide nitreux certains alcalis fixes ou volatils, comme la brucine ou plus simplement la méthylamine (Hofmann) :

$$\underbrace{C^2H^2(AzH^3)}_{\text{Méthylamine}} + \underbrace{2AzHO^4}_{\text{Acide azoteux}} = \underbrace{C^2H^2(AzHO^4)}_{\text{Éther méthylnitreux.}} + Az^2 + 2(H^2O^2$$

On obtient de la sorte de l'éther méthylnitreux qui fournit ultérieurement l'alcool méthylique.

La distillation sèche du formiate de chaux en donne des quantités notables (MM. Lieben et Rossi, Friedel et Silva).

Mais le mode de formation le plus important sans contredit, celui qui sert de base à l'extraction industrielle de l'alcool méthylique, c'est la production de cet alcool en même temps que de plusieurs de ses dérivés, dans la décomposition pyrogénée qui s'effectue dans la carbonisation du bois par distillation.

Dans ce but on soumet le bois à l'action progressive de la chaleur jusqu'au rouge, dans des vases de tôle, en ayant soin de diriger les produits volatils dans un réfrigérant.

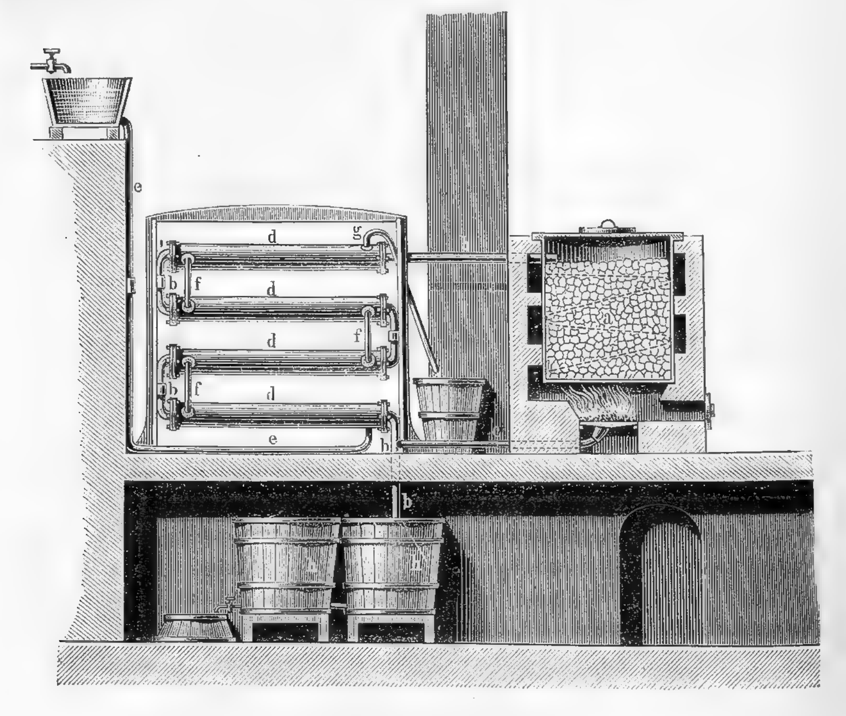



Fig. 1. — Distillation du bois.

Les produits volatilisés sont condensés dans le réfrigérant *dddd*,

Puis recueillis dans des récipients *hh*.

Quant aux gaz, on les dirige par le tube *c* vers le foyer, qu'ils suffisent parfois à alimenter presque complètement.

Le produit condensé n'est pas très riche en alcool méthylique, qui ne représente en poids qu'un centième à peine.

On commence par séparer les goudrons des liqueurs aqueuses qui contiennent, outre l'alcool méthylique, beaucoup d'acide acétique, de composés empyreumatiques, de l'acétone, de l'alcool allylique, des éthers, des carbures, de l'ammoniaque, de la méthylamine, etc.

On distille environ le dixième de la liqueur : ce qui passe entraîne une notable proportion d'acide acétique ; on neutralise par un alcali, la chaux par exemple, on distille et on passe le produit à l'appareil à colonne des distillateurs.

## PURIFICATION.

L'alcool méthylique ainsi préparé est sensiblement pur, il retient cependant encore des traces d'acétone, d'éther méthylacétique et même de carbure.

Pour l'avoir absolument pur il faut l'engager dans une combinaison comme l'éther méthyloxalique, composé cristallisé et par suite facile à isoler des impuretés qui peuvent souiller l'alcool (Wœhler). Toutefois il peut y rester encore un peu d'ammoniaque.

Il suffit de distiller une partie d'alcool méthylique aussi pur que possible, avec une partie d'acide sulfurique et deux parties de sel d'oseille. L'éther cristallise dans le récipient. Si la cristallisation se faisait attendre, on ferait cesser la sursaturation au moyen d'une parcelle de l'éther solide. On égoutte les cristaux, on les exprime et on décompose l'éther par la chaux éteinte, en présence d'une petite quantité d'eau. On déshydrate et rectifie une dernière fois sur de la chaux vive.

On a également proposé de passer par l'éther benzoïque de l'alcool méthylique, qui bout à une température assez élevée pour permettre la purification. Mais ce procédé est inférieur au précédent.

Dernièrement enfin, on a conseillé comme avantageux le mode de purification au moyen de l'éther formique.

On prépare l'éther formique par la réaction d'un mélange équimoléculaire de formiate de soude sec, d'acide chlorhydrique et d'alcool méthylique. On recueille ce qui passe au-dessous de 45°. L'éther formique rectifié bout à 32°. On le saponifie par la soude ajoutée peu à peu, dans un appareil à reflux, la réaction developpant assez de chaleur pour volatiliser en partie l'éther formique.

Quand la réaction est complète, il n'y a plus qu'à distiller l'alcool méthylique. Il passe seul à la distillation, entraînant un peu d'eau dont on le débarrasse au moyen de l'acide phosphorique anhydre. (MM. Krœmer et Grodsky, Bardy et Bordet, Friedel.)

## RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

Il est quelquefois important de reconnaître et de doser l'alcool méthylique en présence de corps étrangers, parmi lesquels l'alcool éthylique et l'acétone sont les plus fréquents. Le problème d'ailleurs peut être aussi envisagé en sens inverse.

Un grand nombre de procédés ont été proposés.

Les uns sont des procédés de laboratoire comme celui de M. Berthelot, qui consiste en principe à traiter par l'acide sulfurique le mélange des deux alcools et à recueillir dans le brome les vapeurs qui se dégagent.

S'il y a de l'éthylène, il sera absorbé, tandis qu'il en est autrement de l'éther méthylique $C^4H^6O^2$, provenant de l'alcool méthylique.

Pour reconnaître, inversement, des traces d'alcool méthylique en présence d'alcool ordinaire, M. Gautier transforme en éthers iodhydriques, et traite à 100° par le cyanure d'argent qui reste inattaqué s'il n'y a pas d'éther méthyliodhydrique.

MM. Riche et Bardy oxydent par l'acide permanganique le mélange d'alcools purs, puis ajoutent de la fuchsine, en présence d'acide sulfureux.

Si l'esprit-de-bois contient de l'alcool ordinaire, la liqueur se colore en violet, sinon la coloration est jaune.

MM. Portes et Ruyssen poussent l'oxydation plus avant et transforment en acides. L'acide formique, réduisant les sels de mercure ou d'argent, sert à déceler la présence de l'alcool méthylique.

Ces méthodes sont plutôt qualitatives que quantitatives. Quand on veut doser l'alcool méthylique dans les mélanges commerciaux, on fait généralement usage du procédé de MM. Bardy et Bordet. Il est basé sur la transformation en éthers iodhydriques que l'on mesure volumétriquement, en ajoutant la correction afférente à l'appareil dont on s'est servi et à la quantité d'eau employée.

Cette méthode, dont le principe est dû à Krell, et qui a été perfectionnée par MM. Krœmer et Grodsky, suppose que le produit ne contient pas d'autres alcools (que les alcools méthylique et éthylique) susceptibles de se transformer en éthers. Il existe cependant presque toujours un peu d'alcool allylique, mais en quantité trop faible pour fausser les résultats.

Tout dernièrement enfin M. Van de Vyvère a proposé de traiter le mélange où existe l'alcool méthylique par du chlorure de calcium sec, et de distiller à + 100°. L'alcool méthylique est retenu, et on le met en liberté par addition ultérieure d'eau.

## PROPRIÉTÉS.

L'alcool méthylique pur présente une odeur franche, entièrement exempte d'empyreume. C'est un liquide incolore, mobile, brûlant avec une flamme pâle et presque invisible.

Il bout à + 66°, avec des soubresauts très prononcés, même quand on opère au bain-marie.

Sa densité est de 0,814 à 0° (Kopp).

Miscible à l'eau en toutes proportions, ses propriétés dissolvantes sont très étendues, et intermédiaires en quelque sorte entre celles de l'alcool ordinaire et celles de l'eau.

La densité des mélanges d'eau et d'alcool méthylique a été déterminée par Ure à la température de 15°,5 et par Deville à la température de 9°. Voici les chiffres de M. Deville.

DENSITÉS A + 9° DES MÉLANGES D'ALCOOL MÉTHYLIQUE ET D'EAU (H. DEVILLE).

| DENSITÉS. | ALCOOL méthylique. °/° | DENSITÉS. | ALCOOL méthylique. °/° | DENSITÉS. | ALCOOL méthylique. °/° | DENSITÉS. | ALCOOL méthylique. °/° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,9857 | 5 | 0,9576 | 30 | 0,9072 | 60 | 0,8371 | 90 |
| 0,9751 | 10 | 0,9429 | 40 | 0,8873 | 70 | 0,8070 | 100 |
| 0,9709 | 20 | 0,9232 | 50 | 0,8619 | 80 | | |

Le carbonate de potasse le sépare de ses solutions aqueuses, mais le chlorure de calcium ne peut arriver à cette séparation, quelles que soient les proportions mises en présence. Il en est de même pour l'alcool ordinaire.

## RÉACTIONS.

**Chaleur.** — Sous l'influence de la chaleur, l'alcool méthylique se décompose à une température un peu inférieure à celle qui est nécessaire pour l'alcool éthylique. Vers 400°, bien au-dessous du rouge, l'action commence, et au rouge on a successivement de l'oxyde de carbone :

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Alcool méthylique}} = \underbrace{C^2O^2}_{\text{Oxyde de carbone}} + 2H^2$$

du formène :

$$\underbrace{2(C^2H^4O^2)}_{\text{Alcool méthylique}} = \underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène}} + C^2O^4 + 2H^2$$

de l'acétylène :

$$\underbrace{2(C^2H^4O^2)}_{\text{Alcool méthylique}} = \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène}} + H^2 + 2(H^2O^2)$$

et bien entendu les dérivés de ce dernier (benzine, etc.), et ceux qui résultent de l'action réciproque des divers composés en présence (éthylène, hydrure d'éthylène, etc.).

**Hydrogène.** — L'hydrogène naissant, fourni par l'acide iodhydrique en excès, change d'abord l'alcool méthylique en éther méthyliodhydrique :

$$C^2H^2(H^2O^2) + HI = C^2H^2(HI) + H^2O^2,$$

et ultérieurement en formène :

$$C^2H^2(HI) + HI = C^2H^4 + I^2;$$

mais la réaction n'est complète qu'en agissant avec un grand excès d'acide et chauffant vers 270° (M. Berthelot).

Ces transformations offrent un intérêt spécial comme types d'un grand nombre de réactions analogues.

**Oxydation.** — L'oxydation de l'alcool méthylique varie suivant les conditions dans lesquelles on se place.

Fait-on brûler un mélange, en proportions convenables, d'oxygène et de vapeur d'alcool, on transforme le tout en eau et acide carbonique :

$$C^2H^4O^2 + 3(O^2) = C^2O^4 + 2(H^2O^2).$$

Si l'on opère en présence du noir de platine, l'oxydation sera semblable à celle de l'alcool éthylique, quoique moins nette. Elle commence dès la température ordinaire et fournit comme produit principal de l'acide formique :

$$C^2H^4O^2 + 2(O^2) = C^2H^2O^4 + H^2O^2.$$

En outre, un mélange complexe de composés dérivés de l'aldéhyde méthylique $C^2H^2O^2$, parmi lesquels on a isolé l'*oxyméthylène* $C^6H^6O^6$, qui représente le polymère tricondensé de l'aldéhyde méthylique.

Les alcalis (chaux sodée) oxydent aussi la vapeur d'alcool méthylique vers 250°, en donnant de l'acide formique :

$$C^2H^4O^2 + NaHO^2 = C^2HNaO^4 + 2H^2.$$

D'autre part, en liqueur acide, les peroxydes métalliques, ou les acides riches en oxygène (bichromate de potasse et acide sulfurique), donnent avec l'alcool méthylique, outre l'acide formique et l'acide carbonique, des quantités appréciables d'*aldéhyde méthylique* $C^2H^2O^2$ et de *méthylal* $C^6H^8O^4$, sorte d'éther complexe dérivant de l'aldéhyde et de l'alcool méthylique, $C^2H^2[C^2H^4O^2(C^2H^4O^2)]$.

**Corps simples.** — Les corps halogènes, et en particulier le chlore, attaquent avec énergie l'alcool méthylique.

Parmi les produits qui résultent de cette action, M. Cloez a pu isoler un corps cristallisé répondant à la formule $C^2HCl^3O^2$.

D'autre part, l'électrolyse d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool méthylique fournit un corps huileux de formule $C^4H^5ClO^2$ (M. Riche).

D'après Lieben, l'action de l'iode sur l'alcool méthylique ne donne pas naissance à l'iodoforme.

Les métaux alcalins se substituent à l'hydrogène de l'alcool méthylique en formant des *méthylates* cristallisés :

$$C^2H^4O^2 + Na = C^2H^3NaO^2 + H.$$

Les vapeurs d'alcool méthylique, passant au rouge sombre sur le zinc en poudre, se décomposent en hydrogène et oxyde de carbone (M. Jahn) :

$$C^2H^4O^2 = C^2O^2 + H^4.$$

**Oxydes et sels.** — Les oxydes anhydres des métaux alcalins ou alcalino-terreux fournissent des produits analogues aux méthylates.

Le méthylate de baryum $C^2H^3BaO^2$ est un corps qui cristallise avec netteté.
Enfin certains sels métalliques peuvent se combiner à l'alcool méthylique.
Avec le chlorure de calcium on obtient un corps cristallisé $CaCl.2(C^2H^4O^2)$.
Les chlorures de lithium, de magnésium et d'antimoine sont dans le même cas.

Avec le chlorhydrate d'ammoniaque à + 300° en tubes scellés, M. Berthelot a obtenu les chlorhydrates des mono, di et triméthylamine.

## ÉTHERS MÉTHYLIQUES

L'alcool méthylique fournit des éthers en se combinant aux acides minéraux, aux acides organiques et même aux corps neutres comme les alcools.

Nous allons indiquer ici les principaux de ces éthers, sans faire leur histoire chimique, qui sera présentée ailleurs, mais en insistant sur les constantes physiques et les relations de nature à préciser la fonction alcoolique.

### I. ÉTHERS OBTENUS AVEC LES ACIDES MINÉRAUX.

**Éther méthylchlorhydrique.** $C^2H^3Cl$ ou $C^2H^2(HCl)$.

On a vu déjà qu'il est identique avec le formène monochloré. A ce que nous avons dit déjà sur ce composé intéressant, nous ajouterons que sa préparation est récemment passée dans l'industrie, grâce aux travaux de M. Vincent.

Au lieu de partir du formène, ou encore de l'alcool méthylique que l'on chauffait en présence de l'acide sulfurique et du sel marin (MM. Dumas et Péligot), on utilise aujourd'hui les produits accessoires du salin de betterave, qui contiennent de notables proportions de chlorhydrate de triméthylamine.

On décompose ce sel par la chaleur, ce qui donne, suivant la température, des produits variables, mais finalement de l'ammoniaque, de la triméthylamine et de l'éther méthylchlorhydrique.

On peut représenter par les équations suivantes les phases principales de l'opération.

$$1^o\ \underbrace{3[(C^2H^2)^3AzH^3HCl]}_{\text{Chlorhydrate de triméthylamine.}} = \underbrace{2[(C^2H^2)^3AzH^3]}_{\text{Triméthylamine}} + \underbrace{2(C^2H^3Cl)}_{\text{Éther méthylchlorhydrique}} + \underbrace{C^2H^2AzH^3.HCl.}_{\text{Chlorhydrate de méthylamine.}}$$

$$2^o\ \underbrace{(C^2H^2)AzH^3.HCl}_{\text{Chlorhydrate de méthylamine.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque}} + \underbrace{C^2H^3Cl.}_{\text{Éther méthylchlorhydrique.}}$$

La totalité du chlore du chlorhydrate passe donc à l'état de formène monochloré.

C'est un gaz incolore, soluble dans l'eau, mais surtout dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à — 23°.

Densité à 0° : 0,9523 ; — à + 17° : 0,9197.

Liquéfié pour la première fois par M. Berthelot, il est préparé industriellement sous cette forme par compression dans des récipients refroidis.

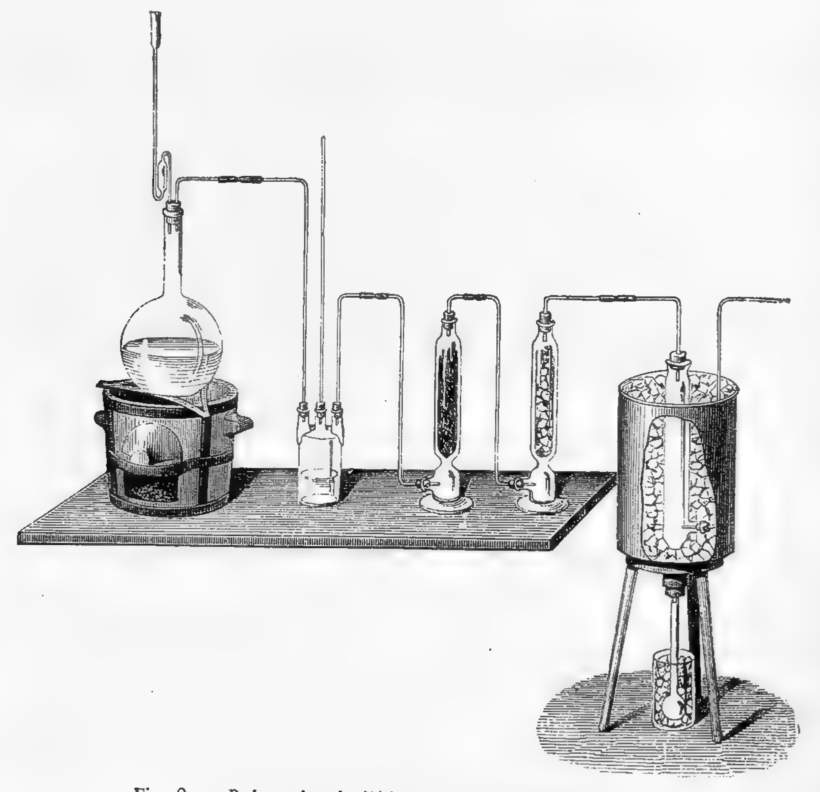


Fig. 2. — Préparation de l'éther méthychlorhydrique liquide.

Dans les laboratoires on s'en sert fréquemment pour obtenir instantanément un refroidissement notable.

En diminuant la pression au moyen d'une trompe, on peut abaisser la température jusque vers — 55°.

Le chlore agit sur le formène monochloré pour donner une série de dérivés intéressants étudiés par Regnault. Ces corps ont été décrits à propos du formène (Voy. CARBURES D'HYDROGÈNE).

## Éther méthylbromhydrique. $C^2H^2(HBr)$.

Ce corps bout à + 13°.

Densité à 0° : 1,664.

### **Éther méthyliodhydrique**. $C^2H^2(HI)$.

Point d'ébullition +43°.
Densité à 0° : 2,119.
Facilement attaquable par l'ammoniaque, ce qui le distingue de ses homologues supérieurs.

### **Éthers méthylsulfhydriques**.

L'acide sulfhydrique étant bibasique, il y a d'abord deux éthers méthyliques, et, de plus, des dérivés de ces éthers, contenant un excès de soufre.

1° **Éther neutre** $(C^2H^2)^2H^2S^2$. Liquide à odeur forte.
Point d'ébullition +41°.
Densité à 22° 0,845.

2° **Éther acide** $C^2H^2.H^2S^2$. Liquide à odeur désagréable.
Point d'ébullition + 21°.
C'est un acide monobasique (*mercaptan méthylique*).
Son sel de potasse répond à la formule $C^2H^2(KHS^2)$.

3° En outre l'éther méthylsufhydrique neutre $(C^2H^2)^2H^2S^2$ peut dissoudre du soufre pour donner naissance à des composés plus sulfurés comme le composé

$$(C^2H^2)^2H^2S^4$$

qui bout à +112°.

### **Éther méthylnitrique**. $C^2H^2(AzO^6H)$.

Découvert par MM. Dumas et Péligot et décrit par eux, en même temps que la plupart des éthers précédents, dans leur mémoire classique sur l'alcool méthylique.
Liquide incolore, à odeur aromatique, un peu soluble dans l'eau. Il détone par la chaleur.
Son point d'ébullition est situé à +61°.
Densité à 20° : 1,182.
La potasse le transforme en éther méthylique $C^2H^2(C^2H^4O^2)$.
L'ammoniaque donne du nitrate de méthylamine, ainsi que l'a montré M. Juncadella.

$$C^2H^2(AzO^6H) + AzH^3 = C^2H^2.AzH^3.AzO^6H$$

### Éther méthylnitreux. $C^2H^2(AzO^4H)$.

Découvert par M. Strecker.
Point d'ébullition — 12°.
Densité à + 15° : 0,99.

### Éthers méthylsulfuriques

Ils ont été tous les deux obtenus d'abord par MM. Dumas et Péligot. Leur étude a été récemment reprise par MM. Behrend, Claesson, etc.

1° **Ether neutre** $(C^2H^2)^2.S^2H^2O^8$.
Liquide bouillant à + 188°.
Densité à 22° : 1,324.
Décomposable par l'eau.

2° **Éther acide** $(C^2H^2)S^2H^2O^8$ ou *acide méthylsulfurique*.
Acide cristallisable, monobasique, décomposable par l'eau à la suite d'une ébullition prolongée.
Un isomère de l'acide méthylsulfurique a été décrit sous le nom assez impropre d'*acide méthyliséthionique*. C'est l'homologue inférieur de l'acide iséthionique. Beaucoup plus stable que son isomère, il forme des sels cristallisés avec la potasse, l'ammoniaque et la baryte.

### Éther méthylcyanhydrique. $C^2H^2(C^2HAz)$

N'est pas connu. Il existe deux isomères de cet éther : 1° le nitrile du formiate de méthylamine ; 2° le nitrile de l'acétate d'ammoniaque.
Ce dernier ou *nitrile acétique* est le plus important.
Le nitrile acétique bout à + 82°.
Densité à 4° : 0,802.

### Éther méthylcyanique. $C^2H^2(C^2AzHO^2)$.

Densité à + 15° : 1,175.

Son isomère le *méthylcarbimide* bout à 40° (M. Wurtz).

## II. ÉTHERS MÉTHYLIQUES OBTENUS AVEC LES ACIDES ORGANIQUES.

### **Éther méthylformique.** $C^2H^2(C^2H^2O^4)$.

Point d'ébullition + 33°,4. (D'après MM. Krœmer, Grodski, il bout à + 32°).
Densité à 0° : 0,998.

### **Éther méthylacétique.** $C^2H^2(C^4H^4O^4)$.

Découvert par MM. Dumas et Péligot.
Point d'ébullition + 56°.
Densité à 0° : 0,956.

Ce corps, de même que plusieurs de ceux qui suivent, présente des cas de métamérie avec les éthers de l'alcool ordinaire ou des homologues supérieurs.

C'est ainsi que l'éther méthylacétique $C^2H^2(C^4H^4O^4)$ est métamère avec l'éther éthylformique $C^4H^4(C^2H^2O^4)$.

L'éther méthylbutyrique $C^2H^2(C^8H^8O^4)$ est métamère avec l'éther butylformique $C^8H^8(C^2H^2O^4)$, avec l'éther propylacétique $C^6H^6(C^4H^4O^4)$, avec l'éther éthylpropionique $C^4H^4(C^6H^6O^4)$, etc., etc.

Ces différents corps se distinguent les uns des autres en régénérant par saponification les composés qui leur ont donné naissance.

### **Éther méthylbutyrique.** $C^2H^2(C^8H^8O^4)$.

Point d'ébullition + 102°.
Densité à 0° : 1,029.

### **Éther méthylbenzoïque.** $C^2H^2(C^{14}H^6O^4)$.

Point d'ébullition + 199°.
Densité à 0° : 1,103.
On a proposé, pour caractériser l'alcool méthylique, d'utiliser la formation facile et le point d'ébullition élevé de cet éther.

## **Éther méthylsalicylique.** $C^2H^2(C^{14}H^6O^6)$.

Étudié par M. Cahours, qui l'a rencontré dans l'essence de *Gaultheria procumbens.*

Point d'ébullition + 223°.

Densité à 0° : 1,197.

## **Éthers méthyloxaliques.**

Il y en a deux, comme pour l'acide sulfurique.

1° **L'éther neutre** $(C^2H^2)^2C^4H^2O^8$. Composé cristallisable, intéressant au point de vue de la purification de l'alcool méthylique.

2° **L'éther acide** $C^2H^2(C^4H^2O^8)$ ou acide méthyloxalique.

On l'obtient en distillant ensemble une partie d'acide sulfurique, une partie d'alcool méthylique et deux parties de sel d'oseille.

Dans le récipient l'éther cristallise, on le purifie par expression (Wœhler).

### III. ÉTHERS MÉTHYLIQUES MIXTES.

## **Éther méthylméthylique.** $C^2H^2(C^2H^4O^2)$

On le désigne souvent, par abréviation, sous le nom d'*éther méthylique.*

Ainsi que nous le verrons à propos de l'alcool ordinaire, l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique ne se borne pas à produire, suivant les circonstances de température et de proportions relatives, les deux éthers sulfuriques dont il a été question plus haut.

Si l'on chauffe, comme l'ont fait MM. Dumas et Péligot, une partie d'alcool méthylique avec deux parties d'acide sulfurique, en voit bientôt se dégager un gaz que l'on fait passer dans une solution alcaline de potasse ou de soude et que l'on recueille sur le mercure.

Ce gaz est l'éther mixte méthylméthylique $C^2H^2(C^2H^4O^2)$, isomère avec l'alcool ordinaire.

Il se liquéfie par le froid (M. Berthelot) et son point d'ébullition est situé à —23°,6.

Cet éther est remarquable par sa solubilité dans l'eau. Il se dissout également très bien dans l'alcool, dans l'éther, et même dans l'acide sulfurique concentré.

Il se combine au gaz chlorhydrique à volumes égaux quand on a soin de bien refroidir le mélange :

$$C^2H^2(C^2H^4O^2) + HCl = C^2H^2(C^2H^4O^2).HCl.$$

La combinaison est liquide au-dessous de 1 degré (M. Friedel). Cette formation par addition pure et simple présente beaucoup d'intérêt au point de vue théorique.

### **Éther méthyléthylique.** $C^2H(CH^6O^2)$.

Se forme quand on met en préseuce l'éther méthyliodhydrique et l'alcool sodé (M. Wiliamson) :

$$C^2H^2.HI + C^4H^5NaO^2 = NaI + C^2H^2(C^4H^6O^2).$$

Il bout à $+11^o$.

On connaît en outre l'*éther méthylallylique* $C^2H^2(C^6H^6O^2)$, bouillant à $+115^o$; etc.

Nous avons vu dans les Généralités ce qu'il faut entendre par acide *méthylnitrolique*, et le parti qu'on en tire dans la diagnose des alcools.

Quant à ce qui concerne la *méthylcarbylamine*, les *méthylamines*, les *phosphines*, *arsines* et composés analogues, dérivés de l'alcool méthylique, enfin le *zincméthyle*, etc. (Voy. Ammoniaques composées, ou bien Radicaux organo-métalliques).

---

## § II. ALCOOL ORDINAIRE

Formule { Équiv. : $C^4H^6O^2$ ou $C^4H^4(H^2O^2)$.
Atom. : $\text{Ɵ}^2H^5.\text{Θ}H$ ou $\text{Ɵ}H^3.\text{Ɵ}H^2.\text{Θ}H$.

Synonymie : *Esprit-de-vin — Alcool de vin — Alcool vinique — Alcool éthylique — Hydrate d'éthylène — Hydrate d'oxyde d'éthyle — Méthylcarbinol — Éthylol*, etc.

### HISTORIQUE

Les liqueurs fermentées sont connues depuis la plus haute antiquité, et par suite, l'origine de l'alcool, auquel elles doivent leurs propriétés, remonte aux époques les plus reculées. La chose, toutefois, n'a pas passé inaperçue, et il semble même que les hommes de ces temps primitifs, entraînés par la reconnaissance, n'ont pas hésité à regarder comme des dieux, ceux qui leur avaient fait connaître la préparation et les propriétés des boissons enivrantes (culte de Bacchus, culte d'Osiris, etc.).

C'est seulement au moyen âge qu'on est parvenu à séparer l'alcool par distillation,

découverte attribuée souvent à Albucasis ou à Arnaud de Villeneuve, mais qui paraît être plus ancienne.

En tout cas, le mot lui-même est arabe, *al cohol*, et signifie que la substance peut se réduire en particules infiniment petites.

La concentration de l'alcool au moyen du carbonate de potasse est due à Raymond Lulle; Lowitz et Richter ont fait voir qu'on arrive à le priver d'eau complètement en se servant de la chaux vive.

L'analyse en a été faite par de Saussure, et les résultats ont été confirmés par la détermination de la densité de vapeur de l'alcool faite par Gay-Lussac.

La fonction chimique a été précisée surtout par les travaux de MM. Dumas et Boullay, en 1827.

## MODES DE FORMATION

Jusqu'à ces temps derniers la formation et la préparation de l'alcool s'effectuaient uniquement par voie d'analyse, particulièrement aux dépens des matières sucrées.

Depuis les travaux de M. Berthelot, on possède des méthodes synthétiques permettant de former les alcools à partir des éléments.

### Synthèse de l'alcool

On peut, pour plus de commodité, se servir soit de l'éthylène $C^4H^4$, soit de son hydrure $C^4H^6$, dont la reproduction synthétique est parfaitement établie, et fixer $H^2O^2$ sur l'éthylène ou substituer $H^2O^2$ à $H^2$ dans l'hydrure d'éthylène.

Dans les deux cas on obtient l'alcool.

Commençons par l'éthylène. Pour arriver au but que nous venons d'indiquer, on peut procéder de diverses manières.

L'éthylène peut se combiner aux acides pour donner des éthers. Avec les hydracides en particulier la combinaison a lieu molécule à molécule (M. Berthelot):

$$C^4H^4 + HI = C^4H^4(HI),$$

sans séparation d'aucune sorte, de même

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl).$$

Ces iodhydrate, bromhydrate, chlorhydrate d'éthylène ne sont autre chose que les éthers haloïdes de l'alcool.

La formation de l'éther iodhydrique est surtout facile à réaliser. Elle s'effectue dès la température ordinaire, bien qu'avec une certaine lenteur, quand on met en contact l'éthylène avec une solution saturée d'acide iodhydrique.

A 100 degrés l'opération est plus rapide. On opère en vases scellés à la lampe. Il suffit d'étendre d'eau pour voir se précipiter des gouttelettes d'un liquide très dense, bouillant à 72°, qui est l'éther iodhydrique $C^4H^5I$.

On pourrait obtenir d'une manière semblable les deux autres éthers bromhydrique et chlorhydrique.

Si, pour arriver à remplacer les éléments de l'hydracide par ceux de l'eau, on essayait, par exemple, de traiter par la potasse pour effectuer la saponification de l'éther et séparer l'alcool,

$$C^4H^4(HI) + KHO^2 = C^6H^4(H^2O^2) + KI$$

on éprouverait certaines difficultés expérimentales qu'il est préférable d'écarter en passant par l'intermédiaire d'un éther à oxacide, et c'est à l'acide acétique que, dans ce cas, on donne la préférence.

Il s'agit donc de transformer l'éther iodhydrique en éther acétique. On y arrive par la méthode dite *des sels d'argent.* — Pour cela on se contente de traiter l'éther iodhydrique par de l'acétate d'argent.

La réaction commence à froid, et se termine au bain-marie :

$$C^4H^4(HI) + C^4H^3AgO^4 = Agi + C^4H^4(C^4H^4O^4).$$

A la rigueur on pourrait employer un acétate alcalin.

L'éther acétique une fois obtenu, c'est lui qu'on saponifie par la potasse, ce qui s'effectue très facilement :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + KHO^2 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

Il est bien entendu que cette méthode synthétique est applicable, non seulement à l'éthylène, mais aussi à tous les carbures capables de s'unir aux hydracides. On parvient de la sorte à les hydrater, c'est-à-dire à les changer en alcools correspondants.

C'est donc une méthode générale, mais il faut reconnaître d'autre part qu'elle est longue et pénible dans la pratique.

2. La synthèse de l'alcool s'effectue encore, et par une voie plus directe, au moyen de l'éthylène et de l'acide sulfurique.

Toutefois il est nécessaire, comme l'a fait d'ailleurs M. Berthelot, de bien préciser les conditions dans lesquelles il convient de se placer.

Suivant qu'on traite l'éthylène par l'acide sulfurique étendu, anhydre, ou monohydraté, on arrive à des résultats différents. Telle est la raison pour laquelle les expériences de Hennel, quoique antérieures à celles de M. Berthelot, sont privées, faute de précision, et de la portée générale, et des conséquences théoriques attachées uniquement ici aux travaux de ce dernier chimiste, travaux que nous devons maintenant résumer.

C'est l'acide monohydraté qu'il convient d'employer pour atteindre le but que nous nous proposons.

On met donc en contact l'éthylène pur (exempt de vapeur d'éther) avec l'acide sulfurique monohydraté. Si l'on en reste là, l'expérience se prolonge pendant très longtemps sans résultat appréciable.

Tandis que si l'on fait intervenir une agitation répétée, l'éthylène s'absorbe peu à peu. On a soin, de plus, d'opérer en présence du mercure, qui paraît exercer une action mécanique favorable.

De la sorte, en trois quarts d'heure environ, on parvient à faire absorber un litre

d'éthylène par 40 grammes d'acide sulfurique, le nombre des secousses étant à peu près de 3000 pendant ce laps de temps (M. Berthelot).

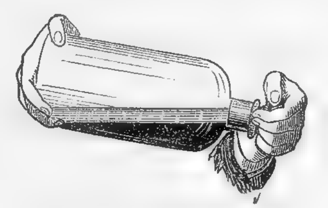


Fig. 3. — Synthèse de l'alcool.

La réaction est la suivante :

$$C^4H^4 + S^2O^6.H^2O^2 = C^4H^4(S^2O^6.H^2O^2).$$

C'est-à-dire qu'il se produit de l'*acide éthylsulfurique* ou sulfovinique. C'est l'éther acide de l'acide sulfurique, il est en même temps acide monobasique.

La seconde phase de l'opération, celle qui donne l'alcool, est des plus simples. Il suffit d'étendre de 10 volumes d'eau à peu près le liquide acide obtenu comme on vient de le dire, et de distiller lentement.

L'acide sulfurique reste dans la cornue, l'alcool étendu d'eau passe dans le récipient :

$$C^4H^4(S^2O^6.H^2O^2) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + S^2O^6H^2O^2.$$

On redistille pour concentrer l'alcool, on recueille les premières portions qui passent et on les met en contact avec du carbonate de potasse pur qui s'empare des dernières portions d'eau pour s'y dissoudre, l'alcool en nature se séparant en une couche mobile qui se rassemble à la partie supérieure.

Telle est dans toute sa simplicité la synthèse de l'alcool à partir de l'éthylène, effectuée par M. Berthelot.

Comme, d'autre part, l'éthylène se forme par synthèse au moyen des éléments (V. Carbures d'hydrogène), c'est une synthèse totale.

3. On peut enfin, pour préparer synthétiquement l'alcool ordinaire, partir de l'hydrure d'éthylène $C^4H^6$ et opérer sur ce carbure forménique, comme nous avons dit plus haut (p. 2) pour le formène lui-même, c'est-à-dire substituer dans $C^4H^6$, ou ce qui revient au même, dans $C^4H^4.H^2$, substituer HCl à $H^2$, ce qui donne l'éther chlorhydrique, cet éther est ensuite changé en éther acétique, lequel, saponifié par la potasse, fournit l'alcool.

4. Notons aussi la formation de l'alcool par hydrogénation, au moyen de l'aldéhyde (M. Wurtz) :

$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2.$$

Il en faut rapprocher la formation de l'alcool par l'hydrogénation de l'anhydride acétique au moyen de l'amalgame de sodium, signalée par M. Linnemann :

$$\underbrace{C^8H^6O^6}_{\text{Acide acétique anhydre.}} + 2(H^2) = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}$$

De même que la réaction analogue de M. Saytzeff avec l'amalgame de sodium et le chlorure acétique.

Ces réactions peuvent s'appliquer aux alcools homologues de l'alcool éthylique, et la première, en particulier, a permis à MM. Lieben et Rossi de préparer la série des alcools primaires normaux, ainsi qu'il sera dit plus loin.

## Formation de l'alcool par analyse.

Nous venons de voir que les éthers de l'alcool, traités convenablement, peuvent le reproduire par saponification, c'est-à-dire par analyse. Ce fait, connu de longue date, a été observé notamment par Scheele, Thenard, etc.

M. Hofmann, en traitant l'éthylamine par l'acide azoteux, a obtenu d'abord l'éther nitreux et finalement de l'alcool :

$$1^\circ\ C^4H^7Az.HCl + 2(AzO^3.HO) = C^4H^4(AzO^3.HO) + Az^2 + 2H^2O^2.$$
$$2^\circ\ C^4H^4(AzO^3.HO) + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + AzO^3HO.$$

Il est bien évident que si l'on agit sur de l'éthylamine formée synthétiquement, la méthode ci-dessus constitue une synthèse totale de l'alcool.

D'autre part, M. Berthelot a fait voir que la plupart des composés organiques renfermant $C^4$ peuvent être transformés en $C^4H^6$, c'est-à-dire en hydrure d'éthylène sous l'influence hydrogénante de l'acide iodhydrique ; et, comme cet hydrure peut être changé en alcool, les corps mentionnés plus haut peuvent être regardés comme fournissant de l'alcool par voie d'analyse.

C'est ainsi par exemple que l'acide acétique $C^4H^4O^4$, chauffé à 280°, avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, se change intégralement en hydrure d'éthylène.

Ces modes de formation présentent moins d'intérêt que le suivant.

## Fermentation alcoolique.

De tous les modes de formation de l'alcool, c'est de beaucoup le plus important et même, on peut le dire, le seul qui serve à préparer industriellement l'alcool, bien que divers essais de synthèse aient été tentés au moyen de l'acide sulfurique et du gaz d'éclairage, ce qui revient à faire agir l'éthylène sur l'acide sulfurique, c'est-à-dire, en somme, à partir de l'expérience de M. Berthelot.

L'équation générale de la formation de l'alcool aux dépens des sucres est la suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 2(C^2O^4),$$

ce qui conduirait à un rendement en alcool d'un peu plus de la moitié du poids du glucose. Dans la pratique, on atteint à peine 48 pour 100, attendu que l'équation ci-dessus, qui est celle que Lavoisier et Gay-Lussac ont proposée à l'origine, ne représente pas tout à fait exactement ce qui se passe en réalité. M. Pasteur a fait

voir qu'il se forme en outre de petites quantités de glycérine et d'acide succinique, mais ces détails seront développés plus loin à propos de la fermentation des sucres.

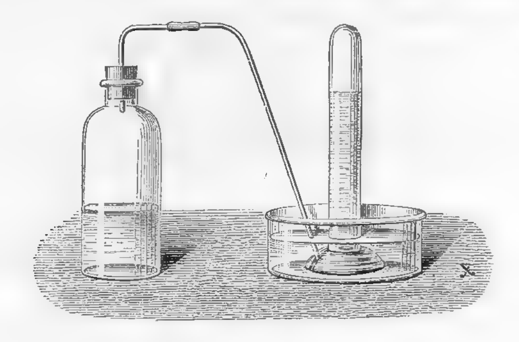


Fig. 4. — Fermentation alcoolique.

Il est utile toutefois de dire dès à présent que la fermentation alcoolique, quand elle a lieu aux dépens du sucre de canne, est précédée de ce qu'on appelle l'*inversion* du sucre de canne, c'est-à-dire de sa transformation par hydratation en deux glucoses fermentescibles (M. Dubrunfaut) :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Sucre de canne.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Lévulose.}}$$

Cette phase particulière se produit sous l'influence d'un ferment spécial ou *invertine* qui est soluble dans l'eau et produit par les cellules de la levure. Ce ferment n'est pas organisé (M. Berthelot).

Si la fermentation alcoolique s'effectue aux dépens des substances amylacées, il faut préalablement que ces substances soient transformées par hydratation en un sucre fermentescible, le maltose :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{10}O^{10})^n}_{\text{Substance amylacée.}} + \underbrace{n(H^2O^2)}_{\text{Eau.}} = \underbrace{n(C^{24}H^{22}O^{22})}_{\text{Maltose.}}$$

Dans ce cas, l'agent qui hydrate l'amidon au courant des phénomènes de la germination, par exemple, a reçu le nom de *diastase*. C'est un ferment soluble que plusieurs auteurs regardent comme sécrété par un organisme analogue au *Saccharomyces cerevisiæ*. Ou plus exactement chacun des organismes infiniment petits, susceptibles d'attaquer l'amidon ou les celluloses, sécrète à cet effet une diastase capable d'entamer la substance dont il s'agit. On voit dès lors s'accentuer les analogies avec l'invertine produite par la levure.

La fabrication de la bière, des eaux-de-vie de grain, de marc, du wiskey, etc., repose sur les principes et les réactions générales que nous venons de rappeler.

L'hydratation de la substance amylacée peut s'effectuer, d'autre part, au moyen des acides forts, en particulier l'acide sulfurique étendu, ce qui donne naissance du glucose ordinaire.

## DISTILLATION DES LIQUEURS ALCOOLIQUES.

Étant donnés les divers liquides alcooliques qui résultent de la fermentation des solutions sucrées, on a recours à la distillation pour en séparer l'alcool. Il semble tout d'abord, quand on songe à la différence des points d'ébullition, que rien ne doive être plus facile que de retirer tout l'alcool contenu dans un liquide aqueux.

En pratique, une distillation, ou même plusieurs distillations consécutives, sont impuissantes à réaliser la séparation complète. L'alcool passe bien en premier lieu, mais il n'est jamais pur, il retient une certaine quantité d'eau et, à mesure que la liqueur s'appauvrit en alcool, le point d'ébullition s'élève et ce qui passe est de plus en plus aqueux, la tension de la vapeur d'eau devenant de plus en plus considérable.

Pour obtenir de l'alcool fort il faut fractionner les produits, et redistiller les premiers, c'est-à-dire les plus riches en alcool. On peut de la sorte arriver à un titre voisin de 93 centimes environ, mais il est impossible d'aller plus loin, par distillation en opérant à la pression ordinaire.

Cette limite est déterminée par le rapport des tensions de vapeurs des deux liquides mélangés.

Cependant l'industrie prépare couramment des alcools titrant 94, 95 et même 96 centièmes d'alcool. Cela tient à un vide relatif qui s'établit pendant l'opération à l'intérieur des appareils distillatoires. Cette circonstance, en abaissant le point d'ébullition, diminue le rapport existant entre la tension de la vapeur d'eau et celle de la vapeur d'alcool. Ce dernier passe dès lors à la distillation en quantité plus considérable et le titre s'élève au-dessus de la limite signalée plus haut.

L'alcool qui arrive dans le commerce provient de sources très variables, et aussi de traitements industriels plus ou moins soignés.

C'est ce qui explique pourquoi la nature des substances étrangères qu'on rencontre dans le produit commercial peut varier sensiblement.

Tantôt l'alcool est le produit principal de l'exploitation qui est dirigée de manière à lui sacrifier le reste ; tantôt au contraire l'alcool est seulement l'accessoire, et la distillerie, annexée à une exploitation agricole, a surtout pour objet de préparer en abondance de la nourriture pour le bétail.

Il est évident que, selon qu'on aura donné la préférence à l'un ou l'autre de ces deux points de vue, le traitement et les appareils employés subiront des modifications profondes. Rien de général ne peut donc être énoncé ici.

Les matières les plus diverses peuvent être mises en œuvre pour la préparation des eaux-de-vie et alcools.

Les eaux-de-vie de *bon goût* proviennent de la fermentation des fécules de blé, avoine, orge ou riz. C'est ainsi qu'en Angleterre le wiskey est préparé avec les eaux-de-vie de blé ou d'orge mêlée d'un peu d'avoine.

100 kilogrammes de céréales fournissent de 24 à 30 litres d'alcool. La fécule de pomme de terre donne des alcool très chargés d'essence ou d'alcools supérieurs. C'est le type des alcools *mauvais goût*.

Tandis que la distillation du vin fournit des eaux-de-vie de qualité supérieure,

notamment dans la Saintonge, l'Angoumois et le Poitou; celles de Cognac possèdent, comme on sait, une réputation européenne.

On prépare également des alcools de betterave, de marc de raisin, de garance et même de bois.

Enfin on distille aussi certains fruits sucrés après fermentation pour en tirer des des liqueurs plus ou moins recherchées, telles que le kirsch, le sliwowitz que l'on prépare en Bohême, etc., etc.

Nous allons maintenant donner un aperçu des procédés et appareils usités dans la fabrication en grand.

## Distillation industrielle des alcools.

Dans l'industrie, les liquides alcooliques résultant de la fermentation portent généralement le nom de *moûts*. Le moût peut contenir de 3 à 15 pour 100 d'alcool.

Dans certaines exploitations on pratique une première distillation destinée à séparer la majeure partie de l'eau, la totalité de l'alcool étant entraînée dans ce qui passe dans le récipent. Il est évident que la distillation sera poussée plus ou moins loin selon la richesse du produit initial.

On obtient de la sorte des liquides alcooliques tenant environ 20 centièmes d'alcool; c'est sur cette liqueur qu'on effectue ensuite la concentration définitive. Mais actuellement on emploie de préférence ce qu'on appelle un *déflegmateur*.

On désigne ainsi un appareil destiné à fournir des eaux-de-vie ou *flegmes* titrant environ 50 pour 100.

Les flegmes passent ensuite au *rectificateur*, qui en sépare de l'alcool à 95 pour 100 environ.

Ordinairement le déflegmateur est à fonctionnement continu, le rectificateur au contraire à fonctionnement intermittent.

En somme, l'effet total équivaut à une série de distillations.

C'est à la suite d'un grand nombre de modifications successives que les appareils industriels ont atteint le degré de perfection où nous les voyons aujourd'hui.

Argand paraît avoir, le premier, appliqué le principe sur lequel reposent les déflegmateurs, et c'est Adam, de Rouen, auquel on doit le premier rectificateur connu.

Ces appareils, améliorés par Blumenthal, Derosne, Cail, Pistorius, Cellier, Gall, Siemens, Laugier, Champonnois, Dubrunfaut, Colley, Savalle, etc., présentent diverses modifications répondant aux circonstances au sein desquelles ils sont appelés à fonctionner. Ils offrent par suite des avantages et des inconvénients qui les font adopter ou rejeter par les industriels selon les exigences de leur fabrication.

Nous ne pouvons entreprendre d'en donner ici une description détaillée; nous renvoyons à cet égard à l'article spécial qui paraîtra sur ce sujet. Pour tous, le fonctionnement est basé sur les principes que nous avons résumés en commençant. Nous allons seulement donner une idée des appareils du système Savalle, qui sont très fréquemment employés en France.

Ce sont des appareils *à colonne.*

Le premier, ou *déflegmateur*, est formé d'une série de *plateaux* superposés, consti-

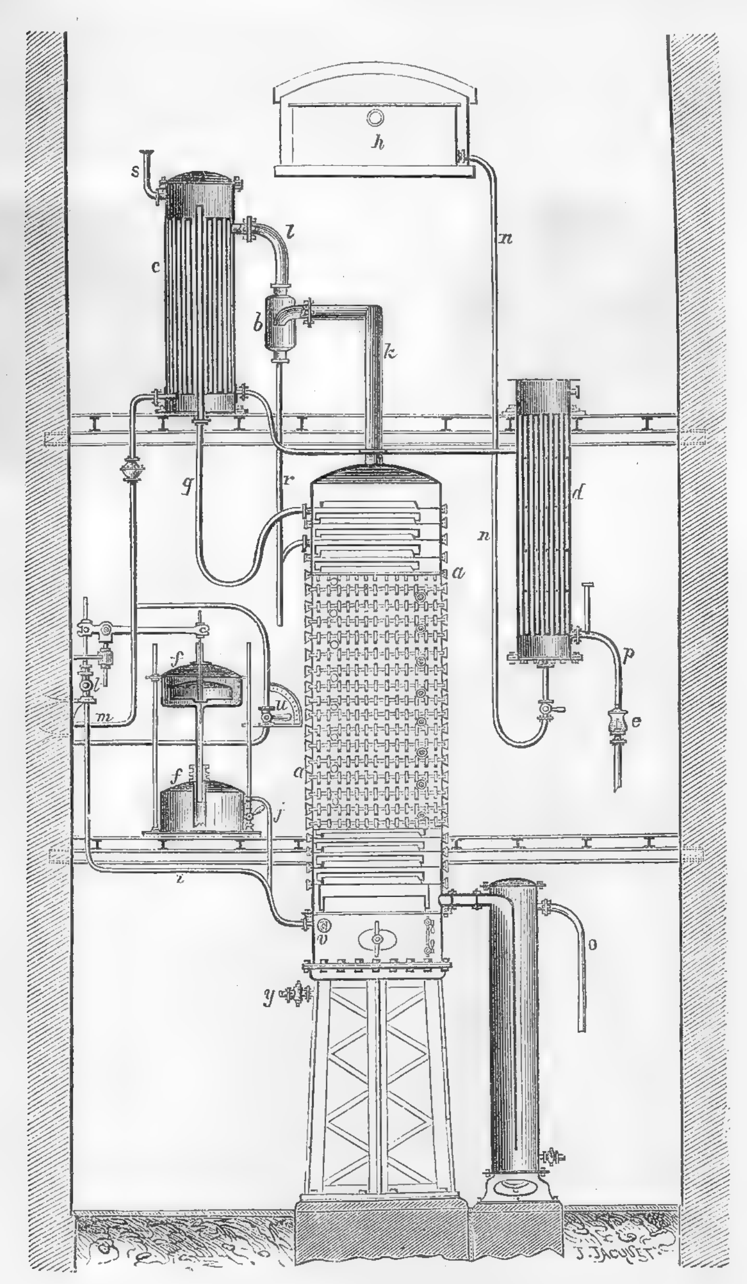
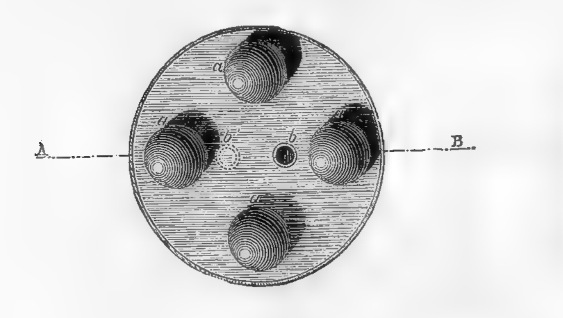



Fig. 5. — Déflegmateur (Système Savalle).

tuant la colonne proprement dite, laquelle est placée au-dessus d'une chaudière *v*.

Cette chaudière, chauffée directement, ou même à la vapeur, fournit des vapeurs alcooliques qui s'élèvent dans la colonne en barbotant successivement dans la couche liquide que contient chaque plateau.

Par suite des condensations et vaporisations successives la même quantité de chaleur fournie à la chaudière suffit pour effectuer ces différentes distillations fractionnées, qui ont lieu dès lors à des températures de plus en plus basses à mesure qu'on s'élève de plateau en plateau. Les figures 6 et 7 montrent comment, grâce à



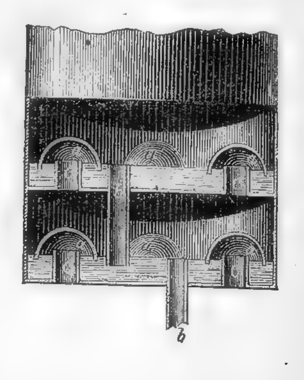




Fig. 6 et 7. — Plan et coupe de

une fermeture hydraulique, les vapeurs peuvent ainsi s'élever d'échelon en échelon en se condensant et se vaporisant successivement, chaque degré étant marqué par une concentration en alcool de plus en plus avancée.

Inversement le moût circule de haut en bas. Préalablement échauffé en *c* par la condensation des eaux-de-vie, il arrive en *q*, à la partie supérieure de la colonne, et descend de plateau en plateau en s'appauvrissant en alcool et s'élevant comme température. En résumé, il n'arrive guère dans la chaudière que de la *vinasse* presque épuisée. Les dernières portions d'alcool sont entraînées à une température voisine de 100° et l'excédent de vinasse épuisée se déverse en *o* par un trop-plein.

D'autre part, les flegmes qui commencent à se condenser en *c* sont définitivement refroidies en *d* et recueillies en *e*.

Les flegmes ou eaux-de-vie venant du déflegmateur retiennent environ la moitié de leur volume d'eau et, de plus, des éthers variés et les alcools homologues de l'alcool ordinaire qui portent en raison même de leur origine le nom générique d'*alcools* de *fermentation* (*Fuselöl*), c'est-à-dire les alcools propylique, butylique, amylique, œnanthylique, etc., des essences, des carbures d'hydrogène, tous corps dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'alcool ordinaire, et dont on décèle facilement la présence en versant le produit dans une soucoupe, ou simplement dans la main, abandonnant à l'évaporation incomplète, et examinant le résidu quand il est réduit à une fraction minime du volume primitif. On perçoit alors nettement l'odeur des principes étrangers.

Mais nous ne sommes encore qu'à moitié chemin environ de l'opération industrielle. Nous venons de voir comment on prépare les flegmes.

Il s'agit maintenant de transformer ces eaux-de-vie mauvais goût en alcool bon goût, ou, ce qui revient au même, en alcool dépouillé des principes étrangers et

par suite de goût autre que le sien. C'est à quoi l'on arrive au moyen des rectificateurs qui fournissent de l'alcool titrant de 95 à 96° centésimaux.

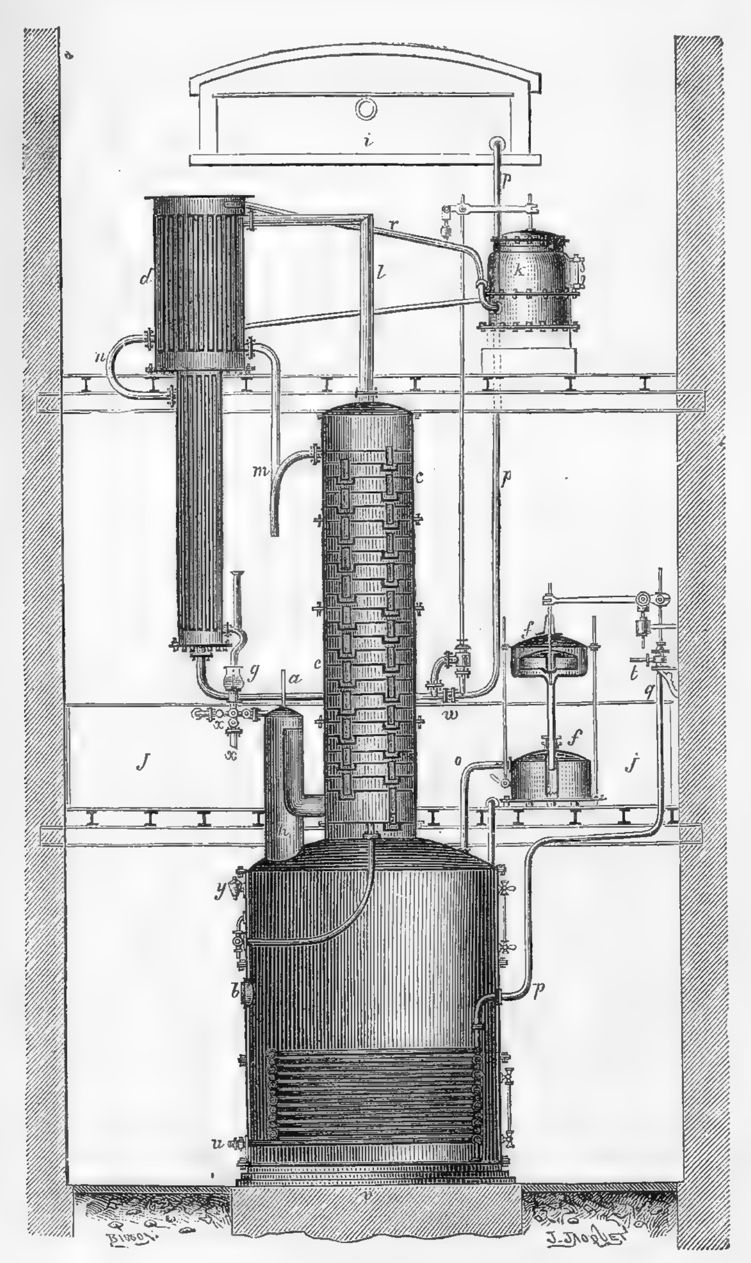



Fig. 8. — Rectificateur (Système Savalle).

Les nombreux procédés basés sur l'emploi des *désinfectants* ou des agents chi-

miques ont été successivement abandonnés, et aujourd'hui on effectue presque partout la séparation au moyen d'une distillation soignée au rectificateur.

Cet appareil, assez semblable en somme aux déflegmateurs, est aussi un appareil à colonne, muni d'une chaudière plus volumineuse, qui devient nécessaire puisque l'appareil ne fonctionne pas d'une manière continue.

Les flegmes introduites dans la chaudière *y p u*, et chauffées au moyen d'un serpentin, fournissent des vapeurs alcooliques qui s'élèvent dans la colonne de plateau en plateau.

Les premiers produits sont impurs, il s'y concentre des éthers, de l'aldéhyde, des principes odorants.

Bientôt l'alcool passe et présente, à ce moment, le maximum de concentration, puis il baisse peu à peu, et finalement on recueille des liquides chargés de produits étrangers, et notamment d'alcools de fermentation, en quantité suffisante pour rendre la liqueur laiteuse et même pour se séparer en gouttelettes. C'est ainsi qu'on a d'abord recueilli et étudié la série de ces alcools nommés plus haut, sur lesquels nous aurons à revenir individuellement.

## Alcool anhydre.

Dans les laboratoires il est souvent indispensable d'employer de l'alcool entièrement exempt d'eau, et qui porte, pour cette raison, le nom d'*alcool absolu*. La distillation, comme on l'a vu plus haut, ne peut guère dépasser 96 degrés centésimaux à l'alcoomètre de Gay-Lussac Pour aller plus loin, il faut avoir recours aux déshydratants chimiques, principalement la chaux, la baryte ou la potasse.

Les fabriques de produits chimiques obtiennent d'ordinaire l'alcool absolu comme produit accessoire de la préparation de la potasse dite à l'alcool. Dans les laboratoires on emploie dans la majorité des cas la chaux qui est à bas prix. On laisse pendant 24 heures l'alcool, déjà concentré, en contact avec de la chaux vive en menus morceaux, ou bien, on fait digérer pendant 2 heures au réfrigérant à reflux. La chaux se délite, il suffit ensuite de distiller au bain-marie pour recueillir de l'alcool marquant 98 degrés centésimaux à peu près. Une seconde opération donnera l'alcool absolu.

Il est bon de faire remarquer que comme rendement, l'opération ci-dessus n'est pas des plus avantageuses, eu égard à la production d'un alcoolate de chaux qui résiste à la distillation jusque vers 200°. Et l'on ne doit point chercher à dépasser cette température, si l'on veut éviter de recueillir de l'alcool impur, chargé de produits empyreumatiques.

Ce procédé, commode et rapide, fournit de l'alcool déjà très concentré, titrant 98 ou 99 pour 100 environ, mais il est presque impossible de dépasser cette limite.

C'est pourquoi d'autres modes opératoires ont été proposés pour avoir l'alcool tout à fait absolu. On peut se servir du sodium, non conservé dans l'huile de naphte et exempt de croûtes ou impuretés quelconques. On en prend un peu plus que la quantité qui correspond à ce qu'il reste d'eau dans l'alcool, qu'on a eu soin de concentrer d'abord ; on laisse se produire la soude et l'alcoolate de soude, puis on distille. Le produit ainsi préparé dépasse 99 degrés centésimaux, mais atteint difficilement 100 degrés.

L'alcool rigoureusement absolu s'obtient le plus commodément par le procédé indiqué par M. Berthelot, au moyen de la baryte caustique.

Cette méthode est basée sur la dissolution, dans l'alcool anhydre, de l'alcoolate de baryte $C^4H^5BaO^2$. Et le procédé porte avec lui son contrôle, puisque la moindre proportion d'eau précipite l'alcoolate de sa solution dans l'alcool absolu. Une expérience saisissante, facile à réaliser, et très démonstrative à ce point de vue, consiste à projeter simplement l'haleine à la surface de la liqueur limpide et transparente qui contient l'alcoolate de baryte dissous dans l'alcool. A l'instant même on voit se former un abondant précipité blanchâtre, formé par l'alcoolate qui se sépare sous l'influence de la trace d'eau absorbée dans ces circonstances par la liqueur alcoolique.

On fait donc digérer la baryte caustique avec de l'alcool aussi concentré que possible. Les premières proportions de baryte s'hydratent en absorbant toute l'eau contenue dans l'alcool. Le surplus de la baryte se dissout dans l'alcool anhydre en donnant une solution colorée en jaune rougeâtre. On distille le liquide parfaitement clair au bain-marie, en prenant garde aux soubresauts. Ces soubresauts sont causés par la séparation, à chaud, de l'alcoolate de baryte qui est bien moins soluble à chaud qu'à froid.

L'alcool qu'on recueille de la sorte est absolument privé d'eau. On le conserve dans des flacons bouchés avec le plus grand soin, ou mieux dans des vases scellés à la lampe.

On a encore proposé, pour obtenir l'alcool très concentré, l'emploi du chlorure de calcium, celui du carbonate ou de l'acétate de potasse.

Sömmering a indiqué, comme donnant de l'alcool à 97 degrés centésimaux, le procédé qui consiste à abandonner dans une vessie de l'alcool de concentration moyenne. L'eau transsude et s'évapore à la surface de la vessie.

Ces expériences ont été récemment reprises par M. Gal, qui a reconnu que les choses ne se passent pas toujours comme l'a indiqué Sömmering, ou pour mieux dire, ce savant a été conduit par ses observations à des conclusions opposées. L'alcool conservé dans des vessies ne se concentre pas, c'est plutôt le contraire qui se produit.

Signalons encore un procédé de laboratoire, dû à MM. Friedel et Crafts, pour préparer l'alcool absolu. On chauffe en vase clos de l'alcool avec de l'éther silicique, puis on distille. Les dernières traces d'eau sont enlevées par suite de la formation de polysilicates éthyliques.

Quand on veut savoir simplement si l'alcool est ou non exempt d'eau, on peut, comme l'a conseillé Casoria, employer du sulfate de cuivre anhydre. C'est une poudre blanche, qui reste blanche au contact de l'alcool privé d'eau, mais qui bleuit à la longue quand il y a de l'eau en quantité notable.

On peut aussi verser quelques gouttes d'alcool dans 10 cent. cubes environ de benzine parfaitement limpide, les liquides se mélangent sans que la transparence soit modifiée si l'alcool est anhydre, dans le cas contraire le mélange louchit (Gorgeu).

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'alcool est un liquide incolore et très mobile à la température ordinaire.

Il bout à 78°.

Jusqu'à ces temps derniers on n'avait pu parvenir à le liquéfier. On savait seulement que vers 80° au-dessous de 0° sa consistance variait et devenait visqueuse.

Les récentes expériences de M. Cailletet et de M. Pictet ont permis de produire des abaissements de température plus considérables. M. Cailletet, notamment, a montré que l'éthylène liquéfié entre en ébullition sous la pression d'une atmosphère, à la température de — 105°.

Partant de là, MM. Wroblewski et Olszewski, de Cracovie, faisant bouillir l'éthylène liquide dans le vide, sont arrivés à abaisser la température jusque vers — 136° mesurés au thermomètre à hydrogène, ce qui leur a permis tout récemment de solidifier l'alcool, qui se prend en une masse blanche aux environs de — 135° (*Comptes rendus de l'Institut*, avril 1883).

La densité de l'alcool est de 0,808 à 0°; à 15°, elle est de 0,7955.

Sa tension de vapeur atteint 44$^{mm}$ à 20°. A la même température sa chaleur spécifique est de 0,60.

La vaporisation de l'alcool à 78° exige par équivalent (en poids 46 gr.), 9,8 calories pour le changement d'état. D'autre part, la formation du même poids d'alcool à partir des éléments (diamant, hydrogène et oxygène) s'accompagne d'un dégagement de 70,5 calories.

Par hydratation de l'éthylène, le dégagement n'est plus que de + 16,9 calories.

Notons enfin que, dans la fermentation alcoolique, chaque molécule de glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$ se dédoublant en alcool, acide carbonique, etc., dégage 67 calories.

L'alcool brûle avec une flamme jaunâtre. La combustion de 46 grammes (un équivalent) d'alcool produit 324,5 calories.

L'alcool pur est mauvais conducteur de l'électricité.

**Action de l'eau.** — Il est avide d'eau. Un flacon d'alcool absolu, abandonné au contact de l'air, attire l'humidité et son titre s'abaisse d'une manière très notable.

L'alcool et l'eau se dissolvent réciproquement en toutes proportions, mais il y a en outre *contraction de volume*. Pour manifester le phénomène avec son maximum d'intensité, on mélange à + 15°, 52,3 volumes d'alcool et 47,7 d'eau. Au lieu de 100 volumes, après mélange intime, il en reste seulement 96,35. Les proportions ci-dessus correspondent sensiblement à $C^4H^6O^2 + 6HO$.

L'expérience se fait dans un long tube dans lequel on verse l'eau d'abord, l'alcool ensuite, puis on renverse pour constater la contraction. On observe en même temps un dégagement de chaleur sensible et la formation de nombreuses bulles gazeuzes, dues à la séparation des gaz que l'eau et l'alcool tiennent en dissolution. Ces gaz, indépendamment de la variation de température, sont moins solubles dans l'eau et l'alcool mélangés qu'ils ne l'étaient dans les deux liquides à l'état isolé. Il en est de même pour certains composés liquides ou solides.

## PROPRIÉTÉS DISSOLVANTES DE L'ALCOOL.

Elles sont des plus étendues et souvent utilisées pour un grand nombre de préparations. Les matières organiques surtout sont solubles dans l'alcool.

L'alcool absolu dissout presque en toutes proportions les éthers, les essences,

les carbures. Dans l'alcool ordinaire, les essences, et en particulier les résines, sont facilement solubles.

Les corps gras acides se dissolvent bien aussi, mais les corps gras neutres et les huiles sont beaucoup moins solubles, sauf l'huile de ricin.

En chimie minérale, l'alcool ne dissout que faiblement les sels à oxacides (sulfates, phosphates, carbonates, silicates, borates, etc.), il dissout mieux les sels haloïdes et les azotates.

Certains sels forment avec l'alcool des composés souvent cristallisés, comparables aux sels hydratés. Ces combinaisons, Gerhardt les désignait, avec raison peut-être, sous le nom d'*alcoolates*.

De nos jours on réserve plus spécialement cette dénomination pour les corps obtenus par la substitution directe d'un métal alcalin ou alcalino-terreux à l'hydrogène dans la molécule de l'alcool, ainsi que nous le verrons plus loin. Peut-être vaudrait-il mieux employer le mot *étylate*.

On sait que le chlorure de zinc fixe une molécule d'alcool, le chlorure de calcium deux, l'azotate de magnésie trois, etc.

De même on connaît un *alcoolate de chloral* correspondant à l'hydrate de chloral, etc.

On profite aussi, dans quelques cas, de certaines différences de solubilité dans l'alcool des divers sels d'un même genre, c'est-à-dire formé d'un même acide, combiné avec des bases différentes.

C'est ainsi que, pour séparer la chaux de la strontiane, il suffit de les transformer en azotates et de traiter par l'alcool absolu ; le nitrate de chaux seul est dissous, le nitrate de strontiane reste comme résidu.

De même, un mélange de chlorures de baryum et de strontium est séparé par l'alcool absolu, qui s'empare du chlorure de strontium sans toucher au chlorure de baryum.

L'alcool dissout la plupart des acides, avec réaction ultérieure. Il en est de même pour les alcalis, potasse et soude et pour certains métalloïdes comme le brome et l'iode.

La solubilité des gaz dans l'alcool mérite d'être mentionnée. En général, elle est plus forte que pour l'eau. C'est chose classique, déjà, pour le gaz sulfureux qui est fort soluble dans l'alcool (environ 120 volumes de gaz), mais des gaz presque insolubles dans l'eau s'absorbent notablement dans l'alcool.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1000 centimètres cubes d'alcool absolu dissolvent | | 68 c.c. | d'hydrogène. |
| — | — | 284 | oxygène. |
| — | — | 123 | azote |
| — | — | 3500 | acide carbonique. |

Etc.

## ALCOOMÉTRIE.

L'importance des transactions sur les liquides alcooliques ou spiritueux a dès longtemps appelé l'attention sur le dosage de l'alcool dans les solutions aqueuses.

Les premiers essais, encore informes, avaient pour point de départ la combustion de l'alcool, et la mesure du résidu, ou encore certains phénomènes rendus pos-

sibles ou impossibles suivant la quantité d'alcool, comme la *preuve de Hollande*, basée sur l'inflammation de la poudre à canon.

On est arrivé ultérieurement à se servir de réactifs tels que le carbonate de potasse, qui sépare l'alcool en nature. C'était un premier progrès, mais la méthode est loin d'être rigoureuse, et, de plus, elle est inapplicable aux liquides de composition complexe comme le vin.

De nos jours, l'alcoométrie emprunte à la physique des procédés plus précis. C'est sur la détermination de la densité des mélanges d'eau et d'alcool au moyen des aréomètres que se fonde la méthode de dosage la plus universellement adoptée.

C'est Gilpin le premier qui a, vers la fin du siècle dernier, déterminé avec exactitude la densité de divers mélanges d'eau et d'alcool, mais ses expériences n'ayant pas été poussées jusqu'à l'alcool absolu, elles ont dû être reprises et complétées depuis. Ce travail complémentaire fut exécuté vers 1811 par Tralles et c'est à lui qu'on est redevable des premières tables exactes et complètes fournissant la proportion d'alcool, en poids ou en volumes, contenu dans un liquide hydroalcoolique de densité donnée.

Il convient, bien entendu, de ramener l'observation à une température fixe. Celle que Tralles avait choisie était celle de 60° Fahrenheit, correspondant à + 15° 5/9 de l'échelle centigrade.

Ces déterminations servent encore actuellement en Allemagne. En France on emploie les tables et l'instrument de Gay-Lussac.

Gay-Lussac, en effet, a déterminé par des expériences directes la densité de divers mélanges d'eau et d'alcool en opérant à + 15°. Les résultats diffèrent très peu de ceux de Gilpin, et par suite de ceux de Tralles, déduits pour la plupart des chiffres de Gilpin. On sait d'ailleurs que, plus récemment, ces diverses données ont été vérifiées par Pouillet.

En même temps Gay-Lussac indiquait la manière de construire et de graduer un aréomètre donnant, à 15°, la teneur en volumes des mélanges d'eau et d'alcool. C'est l'*alcoomètre centésimal* ou de Gay-Lussac. Nous renvoyons à cet égard aux ouvrages spéciaux.

D'autre part, un tableau annexe contient les corrections nécessitées par les différences de température.

En Allemagne un instrument tout semblable porte le nom de Tralles.

La graduation de l'alcoomètre est, comme on sait, entièrement empirique, à cause de la contraction qui rend inégaux en longueur les degrés de l'instrument.

**Corrections.** — Étant donné un chiffre obtenu par lecture sur l'instrument, l'opération n'est terminée que dans le cas où la lecture a été faites à + 15°, température pour laquelle l'alcoomètre a été construit.

Si la température est différente, il est nécessaire, ou bien de ramener le liquide à 5°, ou bien de faire la correction tirée des tables complémentaires dressées à cet effet par Gay-Lussac.

On passe avec facilité de la composition en volumes, donnée par l'instrument, à la composition en poids en multipliant le volume de l'alcool trouvé par 0,7955 et divisant le produit par la densité du liquide en expérience.

Ces tables donnent soit la *force réelle*, soit la *richesse* en alcool des mélanges spiritueux. Ces expressions doivent être exactement définies.

La *force réelle* des mélanges d'eau et d'alcool est le degré centésimal que marquerait l'instrument si la lecture était faite à la température de 15°. C'ést ce que donne la *Table de la force réelle.*

On trouvera ci-dessous un extrait de ces tables dans lequel on n'a tenu compte que des liquides alcooliques les plus employés : ceux qui, à 15°, marquent, 30°, 40°, 50°, 60°, 80°, 85°, 90° et 95° à l'alcoomètre Gay-Lussac. On y voit nettement les variations dans les titres accusés par l'instrument pour un même alcool, quand la température varie de 0° à 30°. On a de la sorte la comparaison entre la *force apparente* et la *force réelle.*

| TEMPÉRATURE OBSERVÉE | DEGRÉS CENTÉSIMAUX A LA TEMPÉRATURE DE + 15° CENTIGRADES (*force réelle*) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DEGRÉS CENTÉSIMAUX MARQUÉS PAR L'ALCOOMÈTRE AUX TEMPÉRATURES OBSERVÉES (*force apparente*) | 30° | 40° | 50° | 60° | 80° | 85° | 90° | 95° |
| 0 | 24,3 | 33,8 | 44,2 | 54,8 | 75,4 | 80,7 | 86,1 | 91,5 |
| 1 | 24,8 | 34,2 | 44,6 | 55,1 | 75,8 | 81,0 | 86,4 | 91,7 |
| 2 | 25,0 | 34,6 | 45,1 | 55,5 | 76,1 | 81,3 | 86,6 | 92,1 |
| 3 | 25,4 | 35,0 | 45,4 | 54,8 | 76,4 | 81,6 | 86,8 | 92,3 |
| 4 | 25,8 | 35,5 | 45,8 | 56,2 | 76,7 | 81,8 | 87,2 | 92,5 |
| 5 | 26,0 | 35,9 | 46,2 | 56,5 | 77,0 | 82,2 | 87,4 | 92,7 |
| 6 | 26,4 | 36,3 | 46,6 | 56,9 | 77,3 | 82,5 | 87,7 | 92,9 |
| 7 | 26,8 | 36,8 | 46,9 | 57,2 | 77,6 | 82,8 | 88,0 | 93,2 |
| 8 | 27,2 | 37,2 | 47,3 | 57,5 | 77,9 | 83,0 | 88,2 | 93,4 |
| 9 | 27,6 | 37,6 | 47,7 | 58,0 | 78,2 | 83,3 | 88,5 | 93,6 |
| 10 | 28,0 | 38,0 | 48,1 | 58,3 | 78,5 | 83,6 | 88,7 | 93,8 |
| 11 | 28,4 | 38,4 | 48,5 | 58,6 | 78,8 | 83,9 | 89,0 | 94,1 |
| 12 | 28,8 | 38,8 | 48,8 | 59,0 | 79,1 | 84,2 | 89,3 | 94,3 |
| 13 | 29,2 | 39,2 | 49,2 | 59,3 | 79,4 | 84,4 | 89,5 | 94,6 |
| 14 | 29,6 | 39,6 | 49,6 | 59,7 | 79,7 | 84,7 | 89,8 | 94,8 |
| 15 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 |
| 16 | 30,4 | 40,5 | 50,4 | 60,4 | 80,5 | 85,3 | 90,3 | 95,2 |
| 17 | 30,8 | 40,9 | 50,7 | 60,7 | 80,6 | 85,6 | 90,5 | 95,4 |
| 18 | 31,2 | 41,2 | 51,1 | 61,1 | 80,9 | 85,9 | 90,8 | 95,7 |
| 19 | 31,6 | 41,6 | 51,5 | 61,4 | 81,2 | 86,1 | 91,0 | 95,9 |
| 20 | 32,0 | 42,0 | 51,8 | 61,8 | 81,5 | 86,4 | 91,3 | 96,0 |
| 21 | 32,4 | 42,4 | 52,2 | 62,1 | 81,8 | 86,7 | 91,5 | 96,3 |
| 22 | 32,8 | 42,8 | 52,6 | 62,5 | 82,1 | 87,0 | 91,8 | 96,5 |
| 23 | 33,3 | 43,2 | 52,9 | 62,8 | 82,4 | 87,2 | 92,0 | 96,7 |
| 24 | 33,7 | 43,6 | 53,3 | 63,1 | 82,7 | 87,5 | 92,2 | 96,9 |
| 25 | 34,1 | 43,9 | 53,7 | 63,5 | 82,9 | 87,8 | 92,5 | 97,1 |
| 26 | 34,5 | 44,3 | 54,0 | 63,8 | 83,2 | 88,1 | 92,8 | 97,3 |
| 27 | 34,9 | 44,7 | 54,4 | 64,1 | 83,5 | 88,3 | 92,9 | 97,5 |
| 28 | 35,3 | 45,1 | 54,8 | 64,5 | 83,8 | 88,6 | 93,2 | 97,7 |
| 29 | 35,7 | 45,5 | 55,1 | 64,8 | 84,1 | 88,9 | 93,5 | 97,9 |
| 30 | 36,1 | 45,9 | 55,4 | 65,1 | 84,4 | 89,1 | 93,7 | 98,0 |

Mais le tableau ci-dessus ne vise qu'un petit nombre (huit seulement) de mélanges d'eau et d'alcool. La table de Gay-Lussac est beaucoup plus développée.

D'autre part la quantité d'alcool, en poids, contenu dans un mélange quelconque est fréquemment la base des transactions commerciales. Elle est donnée par la *Table de richesse* de Gay-Lussac, qui indique le nombre de litres d'alcool absolu, mesuré à la température de 15 degrés, que contiennent 100 litres de l'alcool dont il s'agit, mesurés à la température ambiante.

Les tables de Gay-Lussac répondent, comme on le voit, aux différents aspects de la question et permettent de faire immédiatement la *correction* convenable. Malheureusement on ne les a pas toujours sous la main, et plusieurs auteurs ont essayé de calculer la correction d'une manière plus ou moins approximative.

M. Francœur a proposé la formule suivante :

$$x = C \pm 0,4\,t$$

dans laquelle C représente le titre indiqué par l'instrument, $t$ l'écart de température entre 15° et la température à laquelle l'observation a eu lieu, $x$ est le titre alcoolique réel. Il est bien évident que l'on fait usage du + au-dessous de 15°, et du signe —, quand la température est supérieure.

Mais différents observateurs ont montré que la formule de Francœur est loin d'être toujours exacte, et le mieux est de s'en tenir aux tables de Gay-Lussac.

Si l'on tient à se servir de la formule de Francœur, il est indispensable de lui annexer une table de correction indiquant celui des coefficients (variable avec la température) qu'il convient de substituer au coefficient unique 0,4 indiqué par Francœur (MM. Berquier, Marty, etc.). Dans ce cas la formule devient :

$$x = C \pm ct\,;$$

la lettre $c$ représente le coefficient variable qu'il faut substituer à la constante de Francœur. En tenant compte seulement des températures comprises entre 0° et 30° (et il est bien rare que la lecture ait lieu en dehors de ces limites), on trouvera les coefficients [$c$] calculés pour chaque titre centésimal (centièmes d'alcool en volume) dans la cinquième colonne du tableau suivant, qui résume dès lors les tables de Gay-Lussac, que nous ne pouvons reproduire *in extenso*.

On y trouve en effet : dans la première colonne, les *degrés centésimaux* fournis par l'alcoomètre, la lecture étant supposée faite à 15°.

La correction, s'il y a lieu, se calcule au moyen des *coefficients* [$c$] inscrits dans la cinquième colonne, que l'on combine avec la formule de Francœur modifiée.

Dans la seconde colonne sont inscrites les *densités* correspondantes, mesurées à + 15° dans le vide.

La troisième fournit le *poids du litre* à + 15° dans l'air.

La quatrième colonne donne le *titre pondéral* du mélange ou la *richesse en poids*.

Enfin la sixième colonne fait connaître les *contractions* des divers mélanges d'eau et d'alcool, ce qui permet d'évaluer la *richesse en volume* pour chaque cas particulier.

De la sorte on peut donc, en résumé, déduire des nombres ci-dessous toutes les corrections qui correspondent aux lectures faites entre 0° et 30° de température.

# ALCOOMÉTRIE

| DEGRÉS CENTÉSIMAUX ou centièmes d'alcool absolu *en volume* | DENSITÉ à + 15° dans le vide | POIDS DU LITRE à + 15° dans l'air | TITRE PONDÉRAL ou centièmes d'alcool absolu *en poids* | COEFFICIENTS [c] pour la correction de température de 0° à 30° | CONTRACTIONS des mélanges alcooliques |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,9992 | 998,08 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1 | 0,9977 | 996,58 | 0,80 | 0,08 | 0,06 |
| 2 | 0,9962 | 995,08 | 1,59 | 0,08 | 0,11 |
| 3 | 0,9948 | 993,68 | 2,39 | 0,08 | 0,17 |
| 4 | 0,9934 | 992,28 | 3,20 | 0,08 | 0,24 |
| 5 | 0,9921 | 990,98 | 4,00 | 0,09 | 0,32 |
| 6 | 0,9908 | 989,69 | 4,81 | 0,09 | 0,39 |
| 7 | 0,9895 | 988,39 | 5,62 | 0,10 | 0,47 |
| 8 | 0,9883 | 987,19 | 6,43 | 0,10 | 0,56 |
| 9 | 0,9870 | 985,89 | 7,24 | 0,11 | 0,64 |
| 10 | 0,9859 | 983,79 | 8,05 | 0,12 | 0,73 |
| 11 | 0,9847 | 983,59 | 8,87 | 0,14 | 0,81 |
| 12 | 0,9836 | 982,49 | 9,15 | 0,15 | 0,91 |
| 13 | 0,9825 | 981,39 | 10,51 | 0,16 | 1,00 |
| 14 | 0,9814 | 980,29 | 11,33 | 0,18 | 1,10 |
| 15 | 0,9804 | 979,29 | 12,15 | 0,20 | 1,20 |
| 16 | 0,9794 | 978,29 | 12,97 | 0,22 | 1,31 |
| 17 | 0,9784 | 977,29 | 13,80 | 0,24 | 1,42 |
| 18 | 0,9774 | 976,29 | 14,62 | 0,25 | 1,52 |
| 19 | 0,9765 | 975,40 | 15,45 | 0,27 | 1,64 |
| 20 | 0,9755 | 974,40 | 16,28 | 0,29 | 1,74 |
| 21 | 0,9745 | 973,40 | 17,11 | 0,30 | 1,85 |
| 22 | 0,9734 | 972,30 | 17,95 | 0,32 | 1,94 |
| 23 | 0,9724 | 971,30 | 18,78 | 0,34 | 2,05 |
| 24 | 0,9713 | 970,20 | 19,62 | 0,36 | 2,14 |
| 25 | 0,9703 | 969,20 | 20,46 | 0,37 | 2,25 |
| 26 | 0,9692 | 968,10 | 21,30 | 0,38 | 2,35 |
| 27 | 0,9682 | 967,10 | 22,14 | 0,39 | 2,45 |
| 28 | 0,9671 | 966,00 | 22,99 | 0,39 | 2,54 |
| 29 | 0,9660 | 964,90 | 23,84 | 0,40 | 2,64 |
| 30 | 0,9649 | 963,80 | 24,69 | 0,40 | 2,73 |
| 31 | 0,9637 | 962,60 | 25,54 | 0,41 | 2,82 |
| 32 | 0,9625 | 961,40 | 26,40 | 0,41 | 2,90 |
| 33 | 0,9613 | 960,21 | 27,26 | 0,41 | 2,99 |
| 34 | 0,9600 | 958,91 | 28,12 | 0,41 | 3,07 |
| 35 | 0,9586 | 957,51 | 28,99 | 0,41 | 3,13 |
| 36 | 0,9573 | 956,21 | 29,86 | 0,41 | 3,21 |
| 37 | 0,9559 | 954,81 | 30,73 | 0,41 | 3,27 |
| 38 | 0,9545 | 953,41 | 31,61 | 0,40 | 3,34 |
| 39 | 0,9530 | 951,91 | 32,49 | 0,40 | 3,39 |
| 40 | 0,9515 | 950,41 | 33,38 | 0,40 | 3,45 |
| 41 | 0,9499 | 948,81 | 34,27 | 0,40 | 3,49 |
| 42 | 0,9483 | 947,21 | 35,17 | 0,40 | 3,54 |
| 43 | 0,9466 | 945,52 | 36,07 | 0,39 | 3,57 |
| 44 | 0,9449 | 943,82 | 36,97 | 0,39 | 3,61 |
| 45 | 0,9432 | 942,12 | 37,88 | 0,39 | 3,64 |
| 46 | 0,9414 | 940,32 | 38,80 | 0,38 | 3,67 |
| 47 | 0,9396 | 938,52 | 39,72 | 0,38 | 3,59 |

| DEGRÉS CENTÉSIMAUX ou centièmes d'alcool absolu *en volume* | DENSITÉ à + 15° dans le vide | POIDS DU LITRE à + 15° dans l'air | TITRE PONDÉRAL ou centièmes d'alcool absolu *en poids* | COEFFICIENTS [c] pour la correction de température de 0° à 30° | CONTRACTIONS des mélanges alcooliques |
|---|---|---|---|---|---|
| 48 | 0,9378 | 936,72 | 40,64 | 0,38 | 3,72 |
| 49 | 0,9359 | 934,82 | 41,57 | 0,37 | 3,73 |
| 50 | 0,9340 | 932,92 | 42,51 | 0,37 | 3,75 |
| 51 | 0,9321 | 931,03 | 43,44 | 0,38 | 3,77 |
| 52 | 0,9301 | 929,03 | 44,39 | 0,36 | 3,77 |
| 53 | 0,9281 | 927,03 | 45,34 | 0,36 | 3,78 |
| 54 | 0,9261 | 925,03 | 46,30 | 0,36 | 3,78 |
| 55 | 0,9240 | 922,93 | 47,26 | 0,36 | 3,78 |
| 56 | 0,9219 | 920,83 | 48,23 | 0,35 | 3,77 |
| 57 | 0,9198 | 918,73 | 49,20 | 0,35 | 3,77 |
| 58 | 0,9177 | 916,64 | 50,18 | 0,35 | 3,76 |
| 59 | 0,9155 | 914,43 | 51,17 | 0,35 | 3,75 |
| 60 | 0,9133 | 912,24 | 52,16 | 0,34 | 3,73 |
| 61 | 0,9111 | 910,04 | 53,16 | 0,34 | 3,71 |
| 62 | 0,9088 | 907,74 | 54,17 | 0,34 | 3,69 |
| 63 | 0,9065 | 905,44 | 55,18 | 0,34 | 3,67 |
| 64 | 0,9042 | 903,15 | 56,20 | 0,33 | 3,64 |
| 65 | 0,9019 | 900,85 | 57,22 | 0,33 | 3,62 |
| 66 | 0,8996 | 898,55 | 58,25 | 0,33 | 3,59 |
| 67 | 0,8972 | 896,15 | 59,29 | 0,33 | 3,56 |
| 68 | 0,8948 | 893,75 | 60,34 | 0,32 | 3,53 |
| 69 | 0,8928 | 891,35 | 61,39 | 0,32 | 3,49 |
| 70 | 0,8899 | 888.86 | 62,45 | 0,32 | 3,45 |
| 71 | 0,8874 | 886,36 | 63,53 | 0,32 | 3,40 |
| 72 | 0,8850 | 883,86 | 64,60 | 0,32 | 3,36 |
| 73 | 0,8824 | 881,26 | 65,69 | 0,31 | 3,30 |
| 74 | 0,8798 | 878,66 | 66,79 | 0,31 | 3,25 |
| 75 | 0,8772 | 876,06 | 67,89 | 0,31 | 3,19 |
| 76 | 0,8746 | 873,47 | 69,00 | 0,31 | 3,14 |
| 77 | 0,8719 | 870,77 | 70,13 | 0,30 | 3,07 |
| 78 | 0,8692 | 868,07 | 71,26 | 0,30 | 3,01 |
| 79 | 0,8665 | 865,37 | 72,39 | 0,30 | 2,94 |
| 80 | 0,8638 | 862,67 | 73,54 | 0,29 | 2,88 |
| 81 | 0,8610 | 859,88 | 74,70 | 0,29 | 2,80 |
| 82 | 0,8582 | 857,08 | 75,87 | 0,29 | 2,73 |
| 83 | 0,8553 | 854,18 | 77,06 | 0,28 | 2,64 |
| 84 | 0,8524 | 851,28 | 78,25 | 0,28 | 2,56 |
| 85 | 0,8495 | 848,38 | 79,45 | 0,28 | 2,48 |
| 86 | 0,8465 | 845,39 | 80,67 | 0,27 | 2,38 |
| 87 | 0,8435 | 842,39 | 81,90 | 0,27 | 2,29 |
| 88 | 0,8404 | 839,29 | 83,14 | 0,26 | 2,18 |
| 89 | 0,8372 | 836,09 | 84,41 | 0,26 | 2,07 |
| 90 | 0,8339 | 832,79 | 85,70 | 0,25 | 1,94 |
| 91 | 0,8305 | 829,40 | 87,00 | 0,25 | 1,71 |
| 92 | 0,8271 | 826,00 | 88,32 | 0,24 | 1,67 |
| 93 | 0,8235 | 822,40 | 89,67 | 0,23 | 1,52 |
| 94 | 0,8199 | 818,80 | 91,03 | 0,22 | 1,36 |
| 95 | 0,8161 | 815,04 | 92,43 | 0,22 | 1,19 |
| 96 | 0,8121 | 811,01 | 93,86 | 0,21 | 0,99 |
| 97 | 0,8079 | 806,81 | 95,33 | 0,20 | 0,78 |
| 98 | 0,8035 | 802,42 | 96,84 | 0,19 | 0,54 |
| 99 | 0,7989 | 797,82 | 98,39 | 0,19 | 0,29 |
| 100 | 0,7940 | 792,92 | 100,00 | 0,18 | 0,00 |

La méthode aréométrique, dont nous venons de donner un aperçu, est excellente quand il s'agit uniquement de mélanges d'eau et d'alcool, mais elle cesse d'être directement applicable aux liquides contenant autre chose.

Dans ce cas il faut avoir recours à la distillation. On prend un volume donné du liquide à analyser, soit 300 centimètres cubes de vin par exemple, on les introduit dans un petit alambic et l'on distille le tiers du liquide. On recueille donc, dans l'éprouvette graduée qui sert de récipient, 100 centimètres cubes d'un liquide qui contient la totalité de l'alcool, on ramène à la température de 15°, et il suffit de plonger dans la liqueur un alcoomètre de Gay-Lussac pour lire à l'instant un chiffre qui, naturellement, est triple du titre alcoolique véritable de la liqueur initiale.

Au lieu de vin, si l'on avait un liquide plus riche en alcool, il conviendrait de distiller plus du tiers et de faire passer dans le récipient la moitié ou davantage.

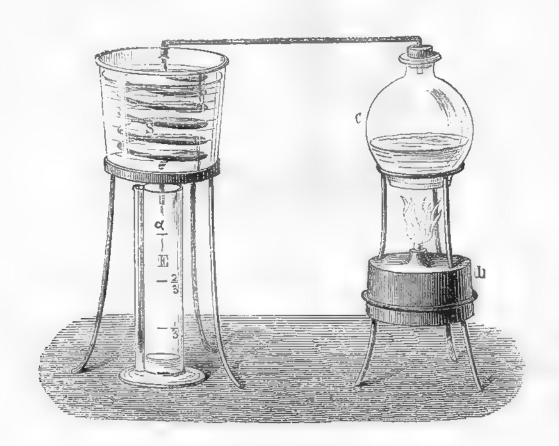


Fig. 9. — Dosage de l'alcool dans le vin.

Plusieurs modèles d'alambic ont été construits, tous sont de légères modifications de celui qui porte dans le commerce le nom de Guy-Lussac et qui n'est lui-même qu'un perfectionnement de l'instrument construit d'abord par Descroizilles.

Ce n'est pas la densité seulement qui peut servir à déterminer la richesse alcoolique d'un mélange.

Silbermann a proposé de se servir de la dilatation. Dans ce cas la présence du sucre ou du sel n'influe pas notablement sur les résultats, mais la méthode n'est pas susceptible d'une grande précision.

Plus récemment l'emploi de l'*ébullioscope* a été adopté dans un grand nombre de cas, notamment pour les transactions commerciales.

Cet instrument dont l'idée première est due à MM. Brossard-Vidal et Conaty, a été modifié par M. Malligand, qui lui a donné la forme sous laquelle il est usité de nos jours.

On place le vin dans une petite chaudière F que l'on peut chauffer par l'intermédiaire d'un thermo-siphon.

L'appareil est muni d'un réfrigérant à reflux R qui fait rentrer dans la chaudière les portions volatilisées, et maintient de la sorte la constance de composition du liquide à essayer.

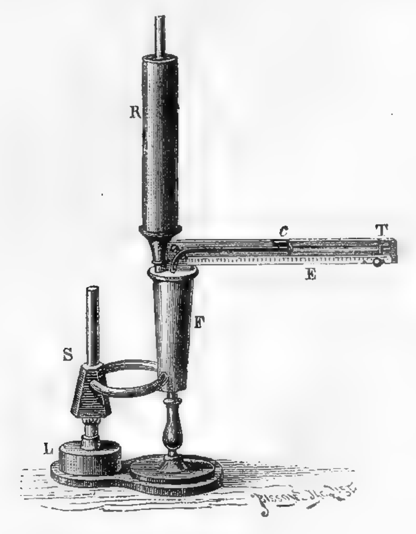



Fig. 10. — Ébullioscope.

Cette constance de composition a pour conséquence la fixité du point d'ébullition au moins pendant un laps de temps plus que suffisant pour permettre de procéder commodément à la lecture.

Fig. 11. — Compte-gouttes de M. Duclaux.

Un thermomètre T, dont la boule plonge dans la vapeur, donne la température de l'ébullition. Il porte en outre une graduation empirique donnant la teneur en alcool correspondant à chaque température.

Cette échelle, mobile, est mise au zéro pour chaque série d'expériences au moyen d'un essai pratiqué sur de l'eau pure.

Le principe de cette correction a donné lieu à quelques objections, mais l'instrument est suffisamment exact pour les déterminations usuelles.

Un procédé à la fois alcooscopique et alcoométrique, applicable surtout pour les mélanges d'eau et d'alcool contenant peu d'alcool, a été proposé par M. Duclaux. Il est basé sur la différence de tension superficielle qui distingue l'eau pure de l'eau alcoolisée. On se sert d'un véritable compte-goutte, de la forme représentée par la figure 11, ou analogue, ainsi que l'avaient fait déjà MM. Limousin et Perquier.

La section du tube inférieur (environ 3 millimètres de diamètre) est telle que l'instrument, rempli jusqu'au trait, se vide goutte à goutte en donnant cent gouttes à la température de 15°, si c'est de l'eau distillée.

Voici quelques chiffres empruntés au même auteur, et de nature à préciser les idées sur la sensibilité de la méthode.

| CENTIÈMES | | NOMBRE DE GOUTTES AUX TEMPÉRATURES DE : | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| D'EAU | D'ALCOOL | 5° | 10° | 15° | 20° |
| 100 | 0 | 98 | 99 | 100 | 101 |
| 99 | 1 | 105 | 106 | 107 | 108 |
| 98 | 2 | 111 | 112 | 113 | 114,5 |
| 97 | 3 | 116 | 117 | 118 | 119,5 |
| 96 | 4 | 120,5 | 121,5 | 122,5 | 124,5 |
| 95 | 5 | 124 | 125 | 126,5 | 128,5 |
| 94 | 6 | 127 | 128,5 | 130,5 | 132,5 |
| 93 | 7 | 130 | 132 | 134 | 136,5 |
| 92 | 8 | 133 | 135,5 | 137,5 | 140 |
| 91 | 9 | 136 | 138,5 | 140,5 | 143 |
| 90 | 10 | 139 | 141,5 | 144 | 146,5 |
| 89 | 11 | 142 | 144,5 | 147 | 149,5 |
| 88 | 12 | 145 | 148 | 150,5 | 153 |

NOTA. — A partir de 15 % l'alcoomètre est plus sensible et plus exact.

## RÉACTIONS DE L'ALCOOL.

**Chaleur.** — L'alcool en vapeurs résiste à l'action de la chaleur jusque vers le rouge sombre.

Au rouge vif la décomposition se prononce, et suivant la durée de l'opération, on obtient, comme cela se passe d'habitude dans les actions pyrogénées, en premier lieu des produits relativement simples et ultérieurement des produits complexes dérivés des premiers.

Tout d'abord on a, d'une part, de l'éthylène et de l'eau, de l'autre de l'hydrogène et de l'aldéhyde :

1° $C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2$

2° $C^4H^6O^2 = C^4H^4O^2 + H^2$.

Mais bientôt chacun de ces produits secondaires, réagissant pour son propre compte, donne successivement des dérivés nombreux.

L'éthylène fournit de l'acétylène et de l'hydrogène :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Cet hydrogène, en se fixant sur une autre portion d'éthylène, produit de l'hydrure d'éthylène,

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6,$$

lequel à son tour donne naissance au formène :

$$2(C^4H^6) = 2(C^2H^4) + C^4H^2 + H^2.$$

Une fois que les carbures fondamentaux ont pris naissance, à savoir : acétylène, formène, éthylène, hydrure d'éthylène, la série complète des équilibres pyrogénés peut se produire et se modifier de mille manières suivant les quantités et la température.

L'acétylène, considéré isolément, est le point de départ de tous les carbures polyacétyléniques formés par condensation, avec ou sans élimination d'oxygène, avec ou sans fixation de carbures voisins.

On obtient ainsi la benzine et les carbures aromatiques, la naphtaline, etc., etc.

Mais comme ces considérations ont été développées à propos de ces mêmes carbures, nous renvoyons à cet égard à ce qui a été dit antérieurement (voy. CARBURES D'HYDROGÈNE).

Toutefois on ne rencontre pas seulement des corps binaires, ou des carbures d'hydrogène dans les produits de l'action de la chaleur sur la vapeur d'alcool.

L'aldéhyde $C^4H^4O^2$, dont nous avons indiqué la formation première, ne tarde pas à se scinder en acétylène et eau, formène et oxyde de carbone :

$$C^4H^4O^2 = C^4H^2 + H^2O^2$$
$$C^4H^4O^2 = C^2H^4 + C^2O^2.$$

Et l'on conçoit que l'oxyde de carbone, se fixant sur les carbures en présence de la vapeur d'eau, peut fournir, suivant les conditions, des composés ternaires de nature très variable.

## Action de l'hydrogène.

L'alcool étant très stable, il est tout naturel que l'hydrogène l'attaque difficilement.

Cependant, parmi ses nombreuses expériences d'hydrogénation au moyen de l'acide iodhydrique, M. Berthelot, en chauffant l'alcool à 280° en présence de l'acide iodhydrique saturé, a pu le transformer totalement en hydrure d'éthylène $C^4H^6$.

La première phase de l'opération, qui s'effectue dès la température ordinaire, fournit l'éther iodhydrique,

$$C^4H^6O^2 + HI = C^4H^5I + H^2O^2.$$

La seconde phase est plus pénible à réaliser ; il faut élever la température et opérer en vase clos :

$$C^4H^5I + HI = C^4H^6 + I^2.$$

L'iode se sépare à l'état libre.

## Action de l'oxygène.

Il faut l'envisager à plusieurs points de vue, suivant que l'action se passe à haute ou basse température, et que l'oxygène est combiné ou libre, ou encore à l'état naissant.

1. L'oxygène libre et en excès brûle complètement l'alcool à une haute température en le transformant en acide carbonique et en eau :

$$C^4H^6O^2 + O^8 = 2(C^2O^4) + H^2O^2.$$

2. A basse température, l'oxygène peut encore agir sur l'alcool, mais avec le secours des corps poreux comme le platine, ou de ferments spéciaux.

On a de cette manière une série de produits dont voici les principaux.

En premier lieu l'aldéhyde :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène}} = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde}} + \underbrace{H^2O^2}_{\text{Eau.}}$$

Secondairement l'aldéhyde fournit de l'acide acétique :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

D'autre part l'alcool, en s'unissant à l'acide acétique, donne l'éther acétique :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2$$

Et avec l'aldéhyde, l'acétal :

$$2(C^4H^6O^2) + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^4 = \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^2[C^4H^6O^2])}_{\text{Acétal.}}.$$

L'acétal n'est donc qu'une sorte d'éther de l'aldéhyde ; et les équilibres chimiques engendrés dans ces conditions peuvent atteindre un degré de complexité plus grand encore.

Les produits fournis par l'oxygène à l'état naissant sont tout à fait semblables.

Il nous reste à dire maintenant dans quelles conditions on effectue les expériences qui ont été réalisées, à l'origine, par Döbereiner et Liebig.

Les produits varient suivant la concentration de l'alcool et aussi avec la durée de l'expérience. Quand on fait arriver goutte à goutte de l'alcool moyennement concentré sur du noir de platine recouvert d'une cloche sous laquelle on a ménagé accès à l'oxygène de l'air, la combustion lente s'effectue avec régularité et l'on peut accumuler les produits. Il se forme de l'aldéhyde et de l'acide acétique. Si l'expérience

se prolonge, l'acide acétique devient prédominant. Enfin, si l'on opère en présence d'une grande quantité d'eau, la formation des composés éthérés se réduit à fort peu de chose.

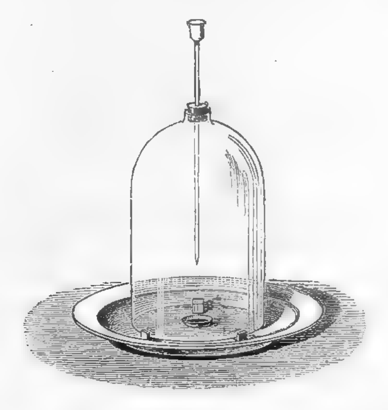


Fig. 12. — Oxydation de l'alcool au moyen du noir de platine.

Inversement, si l'on se sert d'alcool absolu et de noir de platine sec, la réaction est tellement vive que l'alcool s'enflamme aussitôt.

Cette oxydation énergique par le platine, avec accompagnement d'incandescence, est le point de départ de quelques expériences classiques dont il convient de dire un mot ici. Telle est l'expérience de la *lampe sans flamme* (Davy).

On prépare une spirale en fil de platine et on l'introduit dans la flamme d'une lampe à alcool, en prenant soin de la fixer de manière que la partie inférieure de la spirale soit un peu au-dessus de la mèche, sans y toucher toutefois. On peut alors éteindre la lampe, en soufflant par exemple sur la flamme, et bientôt on voit la spirale de platine entrer en incandescence grâce aux vapeurs d'alcool qui s'oxydent à l'air par son intermédiaire.

L'expérience peut être prolongée pendant un temps assez long. Dans l'obscurité le platine paraît phosphorescent et s'entoure d'une auréole bleuâtre.

Un autre dispositif expérimental consiste à placer la spirale dans un verre contenant de l'alcool. On commence par chauffer le platine, tant pour le débarrasser des poussières et corps étrangers que pour lui fournir la chaleur nécessaire au commencement de l'expérience, notamment pour provoquer le dégagement des vapeurs alcooliques.

Puis, cette spirale, à peine rouge de feu, est suspendue dans le verre à quelques millimètres de la surface de l'alcool. On voit d'abord le platine se refroidir rapidement et reprendre son aspect habituel, mais bientôt la portion inférieure de la spirale, entourée d'une atmosphère de vapeurs d'alcool, oxyde ces dernières, commence à rougir, et le phénomène gagne de proche en proche de telle manière que bientôt la totalité du platine revient à l'incandescence et le phénomène persiste tant qu'il y a de l'alcool en quantité suffisante pour maintenir autour du platine une atmosphère de vapeurs.

## Fermentation acétique.

L'oxydation de l'alcool, à basse température, peut s'effectuer par l'intermédiaire de certains cryptogames appartenant au groupe des mycodermes; mais la nature des produits varie suivant l'espèce de l'organisme vivant qui sert d'intermédiaire. (Voy. Chimie biologique.)

Qu'on vienne à abandonner du vin en vidange au contact de l'air, dans un flacon débouché par exemple. Tout le monde sait que, le plus souvent alors, il se forme à la surface des points blanchâtres qui ne tardent pas à se réunir en une sorte de pellicule; c'est ce qu'on appelle vulgairement des *fleurs de vin*. Ces pellicules sont formées par le *mycoderma vini*, et ce mycoderme transforme l'alcool en

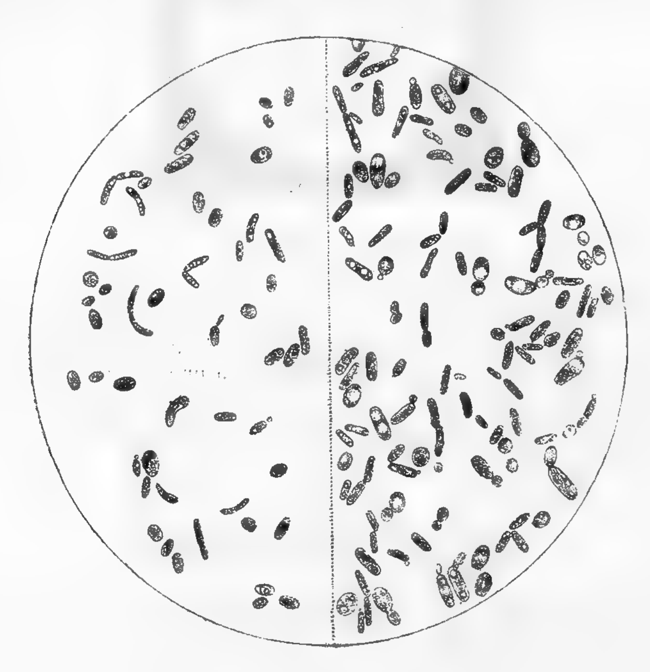


Fig. 13. — *Mycoderma vini.*

acide carbonique et en eau (fig. 13). Le vin devient plat, mais il ne se forme pas de vinaigre, la combustion de l'alcool étant complète.

Il n'en est pas toujours ainsi, et quand on a soin d'opérer dans un milieu acide, c'est un autre mycoderme qui se substitue au premier. Au lieu du *mycoderma vini* en globules ovales plus allongés que ceux de la levure et presque aussi gros, c'est le *mycoderma aceti* qui se présente en tout petits articles légèrement étranglés au milieu et qui se réunissent en longs chapelets. Son développement est très rapide.

C'est un être aérobie, comme le *mycoderma vini*.

Au point de vue chimique la différence est considérable.

Le *mycoderma vini* brûle complètement l'alcool, le *mycoderma aceti* commence par le transformer en acide acétique qu'il attaque et brûle à son tour, mais seulement dans le cas où il ne se trouve plus trace d'alcool dans le liquide. Jusque-là c'est l'acide acétique qui prend naissance. Et même, dans le cas où, l'alcool faisant défaut, la combustion de l'acide acétique en eau et acide carbonique serait déjà commencée, on peut ramener le *mycoderma aceti* à la fermentation acétique, c'est-à-dire à la phase première, en lui fournissant de nouvel alcool. (M. Pasteur.)

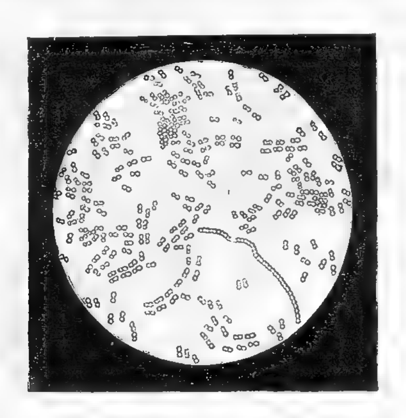


Fig. 14. — *Mycoderma aceti.*

Il peut arriver quelquefois que le ferment, ne rencontrant pas les conditions nécessaires à son fonctionnement régulier, fournisse des produits en quelque sorte altérés. Parmi ces produits suffocants on a signalé la présence de l'aldéhyde.

En somme, on voit que le *mycoderma aceti* oxyde l'alcool, en fournissant des produits semblables à ceux qu'on obtient au moyen des corps poreux et notamment du noir de platine.

## Action des corps oxydants.

L'oxydation de l'alcool est plus rapide et plus profonde quand on se sert d'oxygène naissant. On a recours pour cela à certains composés minéraux ou acides métalliques susceptibles de dégager beaucoup d'oxygène, quand on fait varier la réaction du milieu où ils se trouvent. Le bioxyde de plomb ou oxyde puce, l'acide chromique, l'acide azotique, le permanganate de potasse, sont des sources abondantes d'oxygène, qui agit alors à l'état naissant.

Il est facile, avec ces différents corps, de régulariser l'opération de manière à faire prédominer à volonté tel ou tel ensemble de produits.

**Peroxydes métalliques.** — 1. Entre l'alcool concentré et l'acide chromique cristallisé, la réaction est si violente que l'alcool s'enflamme.

En modérant la réaction on obtient l'aldéhyde, l'acide acétique et les produits déjà énumérés. Dans ce but, on emploie surtout le mélange de bichromate et d'acide sulfurique étendu, comme l'a fait d'abord Dœbereiner.

2. Le permanganate de potasse en liqueur acide donne les mêmes produits que l'acide chromique.

En liqueur alcaline, il fournit en outre de l'acide oxalique, l'oxydation est plus avancée, plus voisine de la combustion complète.

3. **Acide nitrique.** — L'acide nitrique oxyde également l'alcool, mais il ne se borne pas là, car ce n'est pas l'oxygène seul qui entre en ligne de compte, les autres éléments de l'acide, et l'azote en particulier, figurent dans la réaction.

Les produits diffèrent d'ailleurs profondément suivant la concentration des liqueurs et les conditions dans lesquelles on effectue l'expérience.

Si l'on met en présence l'alcool fort et l'acide concentré l'action peut être violente, instantanée, et même explosive.

L'acide étant étendu, la réaction n'est plus instantanée, mais elle va s'accélérant, et, pour peu que l'on opère dans des vases à orifices étroits, le dégagement de vapeur nitreuse est assez abondant pour provoquer encore des explosions.

On peut encore superposer en couches minces de l'acide nitrique de concentration variable et de l'alcool, puis abandonner les choses à elles-mêmes.

Ces divers modes d'action fournissent :

1° Comme produits d'oxydation :

| | |
|---|---|
| Aldéhyde . . . . . . . | $C^4H^4O^2$. |
| Acide acétique . . . . | $C^4H^4O^4$. |
| Acide glycollique . . . | $C^4H^4O^6$. |
| Acide oxyglycollique . | $C^4H^2O^6$. |
| Acide oxalique . . . . | $C^4H^2O^8$. |
| Acide carbonique . . . | $C^2O^4$. |

Plus, dans la plupart des cas, les combinaisons réciproques ou éthers de ces différents acides, formés par réaction secondaire.

Ceci représente l'oxydation proprement dite.

Mais, d'autre part, la molécule nitrique intervient, ce qui donne naissance à toute une série de corps absolument différents.

Tels sont : d'abord l'éther nitreux $C^4H^4(AzO^3.HO)$,

$$2(C^4H^6O^2) + AzO^5.HO = C^4H^4O^2 + C^4H^4(AzO^3.HO) + H^2O^2.$$

Cette réduction de l'acide nitrique et de l'alcool peut être plus accentuée encore et arriver jusqu'à l'acide cyanhydrique $C^2AzH$ :

$$C^4H^6O^2 + 2(AzO^5.HO) = C^2AzH + C^2O^4 + AzO^3.HO + 3(H^2O^2).$$

Et si l'on opère en présence du nitrate d'argent ou du nitrate de mercure, on obtient, en même temps que des produits d'oxydation solubles, des précipités détonants dont le maniement est extrêmement délicat, ce sont les fulminates, composés dans lesquels on admet l'existence de l'acide *fulminique*. Les formules suivantes peuvent servir à représenter la constitution de ces corps :

| | |
|---|---|
| Fulminate d'argent. . . . | $C^2(AzO^4)\,Ag^2C^2Az$. |
| Fulminate de mercure. . | $C^2(AzO^4)\,Hg^2C^2Az$. |

On les emploie surtout à la fabrication des amorces.

Ils ont été étudiés principalement par Gay-Lussac et Liebig.

**Alcalis hydratés.** — L'oxydation de l'alcool peut encore s'effectuer aux dépens des éléments de l'eau, lorsqu'il se rencontre en même temps des agents chimiques capables de se combiner avec énergie aux produits de l'oxydation.

Ces conditions se trouvent réalisées quand on fait passer des vapeurs d'alcool sur de l'hydrate de potasse ou de l'hydrate de soude (MM. Dumas et Stas) ou mieux encore sur de la chaux sodée :

$$C^4H^6O^2 + NaHO^2 = C^4H^3NaO^4 + 2(H^2).$$

La réaction se passe vers 250° avec dégagement d'hydrogène, elle est régulière et susceptible, comme nous le verrons, de s'étendre aux autres alcools.

## ACTION DES MÉTALLOIDES.

**Chlore.** — L'alcool absolu est violemment attaqué par le chlore sec, surtout si l'on fait intervenir la lumière solaire.

En ralentissant l'action, on obtient l'aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = C^4H^4O^2 + 2HCl.$$

Action première suivie bientôt de plusieurs actions secondaires, telles que la formation de l'éther chlorhydrique $C^4H^4(HCl)$, aux dépens des éléments de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

L'eau qui provient de cette éthérification oxyde une certaine quantité d'alcool, en donnant des produits variés.

D'autre part, l'aldéhyde et l'alcool, en se combinant, fournissent l'acétal (voy. p. 39), et comme le chlore attaque chacun des corps ainsi formés, en fournissant des produits de substitution, on voit quelle est la complexité des équilibres chimiques susceptibles de se produire dans ces circonstances.

En poussant à son terme l'action du chlore, on arrive à un produit qui, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, fournit de grandes quantités d'un corps fort intéressant, c'est le *chloral*, $C^4HCl^3O^2$.

Son étude détaillée se placera naturellement à côté de celle de l'aldéhyde.

**Brome.** — Son action est assez semblable à celle du chlore, sinon tout à fait calquée sur elle.

Les produits ultimes fournissent du *bromal*, $C^4HBr^3O^2$.

**Iode.** — L'alcool dissout l'iode, et tout d'abord c'est une simple dissolution, ou *teinture d'iode*, fréquemment employée en thérapeutique et même en chimie.

Mais avec le temps et sous l'influence de la lumière, différents produits prennent naissance et en particulier de l'acide iodhydrique.

Quand on vient à chauffer l'alcool et l'iode, en présence d'un alcali, on obtient

l'*iodoforme* $C^2HI^3$, découvert par Serullas. C'est un corps assez employé en thérapeutique. On le prépare de la manière suivante :

Dans une fiole à fond plat, on chauffe au bain-marie, vers 70°, un mélange de : carbonate de soude deux parties, alcool une partie et eau dix parties.

On ajoute ensuite par petites portions une partie d'iode, en attendant chaque fois que la liqueur se décolore avant de faire une nouvelle addition. Quand tout l'iode est introduit et la liqueur décolorée, on abandonne au refroidissement. Le produit cristallise; les eaux mères, par un traitement convenable, peuvent fournir une nouvelle quantité d'iodoforme.

C'est un corps jaune, cristallisé en paillettes constituées par des tables hexagonales. Son odeur rappelle celle du safran.

Il fond vers 120°.

Sous l'influence de la solution alcoolique de potasse, il se change en formiate.

L'alcool méthylique, traité comme nous venons de dire pour l'alcool ordinaire, ne donne pas d'iodoforme.

La production de l'iodoforme, aux dépens de l'alcool, peut être rendue d'une sensibilité extrême, quand on se conforme aux indications de M. Muntz. On peut ainsi tirer un indice certain de la présence d'alcool en très faible quantité dans un liquide, à condition bien entendu qu'il ne s'y trouve pas en même temps de substances capables de fournir également de l'iodoforme.

M. Muntz a pu caractériser $0^{gr},06$ d'alcool, dissous dans 18 litres d'eau, en soumettant d'abord le liquide à plusieurs distillations fractionnées et recueillant, dans la dernière, les dix premiers centimètres cubes, où se trouvait l'alcool.

En ajoutant alors deux grammes de carbonate de soude pur et cristallisé, puis un décigramme d'iode en poudre et chauffant au bain-marie vers 60° jusqu'à disparition de l'iode, puis laissant refroidir, on voit apparaître le dépôt jaune pailleté d'iodoforme, avec l'odeur caractéristique.

Pour des traces seulement, comme dans le cas précité, on s'aide de l'examen microscopique. La figure ci-dessous reproduit l'aspect des cristaux d'iodoforme.

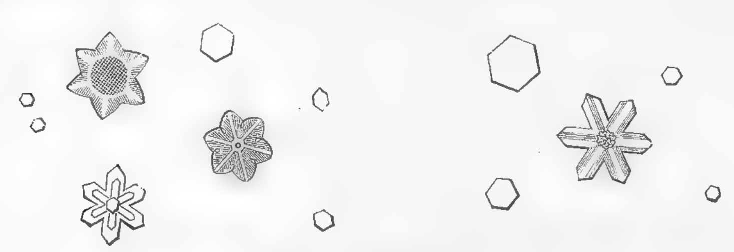


Fig. 15. — Iodoforme cristallisé.

Ce sont des tables hexagonales souvent isolées, très régulières et parfois étoilées.

## ACTION DES MÉTAUX ALCALINS.

**Éthylates ou alcoolates métalliques.** — Le potassium et le sodium agissent

sur l'alcool à peu près comme sur l'eau. Il y a substitution du métal à l'hydrogène, molécule à molécule (Liebig) :

$$C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H.$$

Il se dégage assez de chaleur pour amener la fusion du sodium, et, pour peu que le métal soit en proportion notable, l'alcoolate cristallise.

D'après M. Wanklyn, le composé qui cristallise est $C^4H^5NaO^2,3(C^4H^6O^2)$, ce composé perd son alcool au-dessus de 100°.

A 200° il reste anhydre et indécomposé jusque vers + 275°.

Le chlore ou le brome, agissant sur l'alcoolate de sodium mêlé d'alcool, donnent entre autres produits des éthers chlorhydriques ou bromhydriques (MM. Geuther et Scheiz).

A ce groupe de composés se rattache également un composé curieux, découvert par M. Lamy et décrit par lui sous le nom d'*alcool thallique*, $C^4H^5Pl.O^2$. Cette désignation doit être modifiée.

Le composé dont il s'agit est un *alcoolate de thallium*, analogue aux composés du même genre fournis par le potassium, le sodium, le baryum, etc., ou par leurs oxydes, ainsi qu'on vient de le dire. Il en est de même l'*éthylate d'aluminium* de MM. Gladstone et Tribe.

Les mêmes alcoolates s'obtiennent par l'action des alcalis.

Et l'on a vu plus haut comment la baryte produit avec facilité l'alcoolate de baryte cristallisé (voy. p. 29.)

Les alcoolates alcalins se décomposent à partir de 200° avec formation d'acétates et de divers produits.

Ces circonstances sont importantes à retenir, par exemple dans la préparation de l'alcool absolu, quand on distille la solution alcoolique de potasse. Il faut éviter de chauffer à 300°. Et si l'on veut retirer la proportion d'alcool qui reste dans le produit à cette température, le mieux est d'ajouter de l'eau et de concentrer à nouveau.

Il va sans dire que, dans cette dernière opération, ce n'est pas de l'alcool absolu que l'on sépare par distillation du produit.

Vers 250° nous avons vu plus haut que la formation d'acétate s'effectue régulièrement avec dégagement d'hydrogène.

## ACTION DES SELS ET COMPOSÉS BINAIRES

Les chlorures de soufre transforment l'alcool en acide sulfovinique (M. W. Heusser).

La chlorhydrine sulfurique donne un produit que l'eau dédouble en éther sulfurique neutre et acide sulfovinique (M. Baumstark).

Le bichlorure d'étain forme avec l'alcool une combinaison cristallisée $SnCl.C^4H^6O^2$ qu'un excès d'alcool décompose pour donner de l'éther ordinaire $C^8H^{10}O^2$ et du bichlorure d'étain hydraté. En substituant l'alcool méthylique, l'alcool amylique, etc., à l'alcool ordinaire on obtient les éthers mixtes correspondants (MM. Girard et Chapoteau).

Beaucoup de sels peuvent éthérifier l'alcool.

Le bichlorure d'étain joue le rôle d'un acide auxiliaire (voir plus loin).

L'acétate de zinc et divers acétates finissent par donner de l'éther acétique.

L'alcool, chauffé à 100° avec du tétrabromure de carbone, fournit de l'aldéhyde, de l'acide bromhydrique et du bromoforme (MM. Bolas et Groves) :

$$C^4H^6O^2 + C^2Br^4 = C^2HBr^3 + C^4H^4O^2 + HBr.$$

## ÉTHERS DE L'ALCOOL

### I. GÉNÉRALITÉS.

La notion alcool est inséparable de la notion éther. Si, d'un côté, l'éther prend naissance aux dépens de l'alcool et figure parmi les dérivés de celui-ci, d'autre part un alcool n'est caractérisé comme fonction qu'autant qu'il a servi à préparer des éthers.

Il est donc impossible de séparer complètement l'histoire chimique d'un alcool de celle de ses éthers principaux, sans retrancher à l'ensemble l'une de ses parties essentielles.

C'est pourquoi, tout en évitant d'entrer dans des détails circonstanciés, qui trouveront place à un autre endroit dans cette Encyclopédie chimique, nous emprunterons à l'histoire chimique des éthers les particularités nécessaires à l'étude des questions qui intéressent l'alcool soit au point de vue théorique, soit au point de vue pratique. Et l'on sait que l'ensemble des phénomènes relatifs à l'éthérification offre une importance capitale à cet égard.

Au début de cette étude, on peut dire qu'une loi générale régit la formation des éthers : l'égalité des volumes gazeux entre les corps qui réagissent et les produits qui résultent de la réaction :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{4\text{ vol.}} = \underbrace{C^8H^8O^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{H^2O^2}_{4\text{ vol.}}$$

C'est-à-dire que, sur l'exemple choisi, quatre volumes d'alcool en vapeur se combinent à quatre volumes de vapeur d'acide acétique, pour fournir quatre volumes d'éther acétique en vapeur et quatre volumes de vapeur d'eau.

Et ainsi des autres.

Conformément à la règle antérieurement adoptée, nous nous servirons de la notation en équivalents. Mais s'il est vrai, d'une manière générale, que les équations génératrices, du genre de celle qui précède, sont préférables à toutes les autres quand on veut s'en tenir à la stricte réalité, aux faits rigoureusement démontrés (et à cet égard on pourrait même dire qu'il n'y a que celles-là d'exactes puisque nous ignorons l'arrangement intérieur des composés chimiques), il n'est pas moins évident, d'autre part, qu'il faut un certain effort intellectuel pour faire le décompte de ce qu'on doit entendre par une seule et même formule, étant donnés les nombreux cas d'isomérie qui fourmillent dans la science.

Pour obvier à cet inconvénient, nous adopterons la notation employée par

M. Berthelot, laquelle se contente d'exprimer la substitution, dans la molécule alcoolique, des éléments de l'acide à ceux de l'eau, et nous écrirons suivant les cas :

Alcool $C^4H^6O^2$ ou $C^4H^4(H^2O^2)$,
Éther acétique $C^8H^8O^4$ ou $C^4H^4(C^4H^4O^4)$,
Éther chlorhydrique $C^4H^5Cl$ ou $C^4H^4(HCl)$.

Cette façon de représenter les éthers les rattache aux alcools d'une façon plus étroite encore peut-être qu'un autre mode de représentation souvent usité soit dans les formules, soit dans le langage, et qui consiste à les envisager comme des combinaisons binaires dans lesquelles l'alcool fait fonction de base hydratée. Dans ce cas, on dit : *acétate d'éthyle, chlorure d'éthyle, hydrate d'éthyle,* et l'on écrit :

$$\underbrace{C^4H^5O.HO}_{\text{Alcool.}},\quad \underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'éthyle.}}\quad \text{et}\quad \underbrace{C^4H^5Cl.}_{\text{Chlorure d'éthyle.}}$$

## Catégories diverses de produits éthérés. — Types de formules.

On peut résumer l'action chimique des acides sur l'alcool en disant qu'il y a formation d'un éther avec élimination des éléments de l'eau.

Selon la nature et la fonction de l'acide le produit sera différent.

Toutefois, il est bon de faire observer que la notion éther n'est pas uniquement bornée aux combinaisons entre alcools et les acides, produites avec élimination d'eau.

Une formation toute semblable peut s'effectuer entre deux molécules d'alcool, ou entre deux alcoolicités d'un même alcool polyatomique. Ces corps rentrent encore dans la classe des éthers ; ils y figurent ordinairement sous la dénomination d'*éthers mixtes* :

$$C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 = \underbrace{C^4H^4(C^2H^4O^2)}_{\text{Éther méthyléthylique.}} + H^2O^2;$$

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^4H^4(C^4H^6O^2)}_{\text{Éther ordinaire ou éthyléthylique.}} + H^2O^2.$$

etc., etc.

Ceci posé, nous allons énumérer d'abord les principaux types de composés éthérés que l'on peut dériver de l'alcool.

Avec les acides *monobasiques* il n'y a qu'un seul éther par acide, et cet éther est neutre :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther acétique.}}.$$

Avec les acides *bibasiques* on a deux séries d'éthers ; chaque acide, en effet, fournit un éther neutre formé avec le concours de deux molécules d'alcool, et un éther

acide dans lequel entre seulement une molécule d'alcool. D'autre part, cet éther acide est en même temps un acide monobasique.

Nous pourrions citer les éthers de l'acide sulfurique, mais on peut aussi prendre pour exemple ceux d'un acide organique, de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, également bibasique. On a :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4(C^4H^2O^8)}_{\text{Acide éthyloxalique.}}.$$

$$2(C^4H^6O^2) + C^4H^2O^8 - 2(H^2O^2) = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (C^4H^2O^8)}_{\text{Éther oxalique.}}.$$

Avec les *acides tribasiques*, l'alcool fournit trois séries d'éthers. A chaque acide de ce genre correspond en effet un éther neutre et deux éthers acides (monobasique et basique).

Prenons l'acide citrique $C^{12}H^8O^{14}$. En ne nous occupant que de la fonction triacide de ce corps, nous aurons :

1° $$C^4H^6O^2 + C^{12}H^8O^{14} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4(C^{12}H^8O^{14})}_{\text{Éther éthylcitrique.}}. \text{ — Bibasique.}$$

2° $$2(C^4H^6O^2) + C^{12}H^8O^{14} - 2(H^2O^2) = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (C^{12}H^8O^{14})}_{\text{Éther diéthylcitrique.}}. \text{ — Monobasique.}$$

3° $$3(C^4H^6O^2) + C^{12}H^8O^{14} - 3(H^2O^2) = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (C^{12}H^8O^{14})}_{\text{Éther triéthylcitrique.}}. \text{ — Neutre.}$$

Et ainsi de suite.

Il est facile de voir que ces éthers acides sont des composés à fonctions mixtes qui peuvent se prêter aux réactions les plus diverses. Sur un éther acide formé par un acide bibasique on peut fixer par exemple de l'ammoniaque, ou un autre alcool, etc., etc.

On obtient encore des dérivés éthérés de l'alcool par combinaison avec les aldéhydes et séparation des éléments de l'eau.

Tel est l'acétal :

$$\underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^2[C^4H^6O^2])}_{\text{Acétal.}} + H^2O^2.$$

Avec l'ammoniaque et l'alcool on obtient les alcalis alcooliques, ou *ammoniaques composées* qui peuvent s'envisager comme des *éthers ammoniacaux :*

$$C^4H^6O^2 + AzH^3 = \underbrace{C^4H^4(AzH^3)}_{\text{Éthylamine.}} + H^2O^2.$$

L'alcool peut également se combiner avec les carbures d'hydrogène avec élimination d'eau :

$$C^4H^6O^2 + C^{10}H^{12} = C^4H^4(C^{10}H^{12}) + H^2O^2.$$

On obtient ainsi des carbures mixtes plus ou moins complexes.

Avec les hydrures métalliques l'alcool donne des *radicaux métalliques*, toujours avec élimination d'eau.

En résumé, il n'y a pas moins de six catégories de dérivés éthérés de l'alcool, formés suivant le même mécanisme général, mais les deux premières catégories seulement retiennent le nom d'éther, les quatre derniers groupes portant chacun d'ordinaire une dénomination différente. Nous nous occuperons seulement des éthers proprement dits.

## II. FORMATION DES ÉTHERS.

Il nous faut d'abord envisager les conditions qui président à la formation des éthers de l'alcool ordinaire. Cette étude est due à MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, qui ont examiné spécialement l'action des acides organiques sur l'alcool. Ils ont déterminé les limites de l'éthérification, ainsi que les vitesses relatives du phénomène et les conditions qui les modifient.

Ces travaux importants ont jalonné la voie et formulé les lois générales. Les résultats ont d'ailleurs été vérifiés par les divers observateurs qui ont été conduits, à des points de vue différents, à reprendre et développer le même sujet, en partant soit de l'alcool ordinaire, soit encore des autres alcools monoatomiques ou polyatomiques, primaires, secondaires, tertiaires, etc. (Voy. GÉNÉRALITÉS.)

Donnons un abrégé des principaux résultats relatifs à l'alcool. Ils serviront de type à l'égard des autres.

### Action directe d'un acide libre sur l'alcool libre.

Qu'on mélange un acide avec l'alcool : il y a dissolution d'abord, puis combinaison, même à la température ordinaire.

La chaleur favorise beaucoup la rapidité du phénomène.

Quand on opère au moyen des acides minéraux, l'éthérification est rapide, il suffit dans la plupart des cas de recourir à la distillation.

Avec les acides organiques l'action est beaucoup plus lente.

Mêlons l'acide acétique et l'alcool à équivalents égaux. La dissolution réciproque est facile, le système est et reste homogène, mais l'éthérification est bien lente à froid. Au bout de vingt-quatre heures, il y a un centième à peine d'alcool éthérifié. Au bout d'une semaine le centième environ, et l'action se poursuit en se ralentissant de plus en plus, de telle manière que la limite n'est atteinte qu'au bout de trois ou quatre ans environ.

Ce genre d'expériences n'est pas sans analogie avec ce qui se passe dans le vin conservé dans des bouteilles pendant un laps de temps analogue. On sait qu'il s'y

développe des éthers spéciaux qui forment ce qu'on est convenu d'appeler le *bouquet des vins*.

**Chaleur**. — Les réactions sont singulièrement activées par l'emploi de la chaleur. Il faut, dans ce cas, recourir aux vases scellés, afin d'empêcher l'évaporation des corps mis en présence.

A 100° la limite d'éthérification est atteinte en six jours à peu près.

Si l'on élève la température à 180° ou 200°, alors il suffit de quelques heures pour atteindre la limite.

Si maintenant, sans sortir des acides gras, nous prenons dans la série grasse un acide à molécule élevée comme l'acide stéarique, nous verrons qu'à la température ordinaire c'est à peine s'il se forme des traces d'éther stéarique, lequel se produit en abondance aux environs de 200°. La limite de température étant posée par la stabilité de l'acide mis en expérience.

On voit en outre que la rapidité de l'éthérification est d'autant plus grande que la molécule est plus faible. L'acide formique est celui qui se combine le plus rapidement, l'acide acétique vient après, et les acides gras proprement dits, comme l'acide stéarique viennent au dernier rang.

C'est ce qui ressort avec évidence des chiffres ci-dessous, empruntés au travail dont nous avons parlé. Le mélange, acide et alcool, est équimoléculaire.

**Acide combiné pour 100 d'acide initial.**

*Température ordinaire.*

| Durée en jours. | Acide acétique. | Acide valérianique. |
|---|---|---|
| 22 jours | 14,0 | 3,2 |
| 72 | 38,3 | 18,0 |
| 128 | 46,8 | 21,8 |
| 154 | 48,1 | 22,8 |
| 277 | 53,7 | 31,4 |

*Température de 100°.*

| Durée en heures. | Acide acétique. | Acide butyrique |
|---|---|---|
| 5 heures | 31,0 | 17,1 |

*Température de 170°.*

| Durée en heures. | Acide acétique. | Acide benzoïque. |
|---|---|---|
| 3 heures | 64,1 | 24,1 |

*Température de 180°.*

| Durée en heures. | Acide acétique. | Acide benzoïque. |
|---|---|---|
| 5 heures | 64,8 | 49,0 |

Les derniers chiffres montrent que la relation entre des acides différents dans

une même série (série grasse) existe aussi dans des conditions analogues entre acides monobasiques de séries différentes, comme l'acide acétique et l'acide benzoïque.

Si l'on ne se borne pas à comparer entre eux les acides monobasiques, on verra que les acides polybasiques se combinent en général plus vite que les acides monobasiques.

**Acide éthérifié pour 100 d'acide initial.**

*Température à* 100°.

| Durée en heures. | Acide acétique. | Acide tartrique. | Acide citrique. |
|---|---|---|---|
| 2 h. 30 | 29,3 | 45,0 | 32,5 |
| 5 | 33,5 | 54,7 | 48,6 |

Ces chiffres suffisent à montrer que la vitesse d'éthérification croît rapidement avec l'élévation de température.

Cette combinaison s'effectue d'une manière progressive, mais elle n'est jamais complète. Elle peut se représenter graphiquement par une courbe formée de plusieurs portions et qui se termine par une branche asymptotique correspondant à cette même limite, dont il nous faut parler maintenant.

Après avoir insisté sur la durée de l'éthérification, qui est loin d'être instantanée comme la formation des sels auxquels on a une tendance à comparer les éthers, il est essentiel de faire observer que la limite est invariable, quelle que soit la température à laquelle on opère, quel que soit l'acide employé pour une même alcool, pourvu que l'on opère sur des mélanges équimoléculaires.

Cette limite est placée vers 66,5 d'acide éthérifié, pour 100 d'acide initial.

Elle n'est pas influencée par la pression.

Elle s'élève seulement un peu quand le mélange, au lieu de rester liquide pendant toute la durée de l'expérience, passe à l'état gazeux.

Dans ce cas la limite se recule environ de 1/8 de sa valeur absolue.

Cette limite, si nette, est d'autant plus intéressante à préciser qu'elle est la même, ainsi d'ailleurs qu'on devait s'y attendre, quand on part d'un mélange équimoléculaire acide et alcool, ou d'un système inverse, éther et eau, formé, lui aussi, d'une molécule d'eau et d'une molécule d'éther.

Dans ce cas, il y a une limite à la décomposition de l'éther par l'eau, limite qui se confond avec celle précédemment trouvée pour l'éthérification.

Prenons l'eau et l'éther benzoïque molécule à molécule, et chauffons à 200°, nous décomposerons 33,5 pour 100 d'éther, c'est-à-dire qu'il restera précisément 66,5 pour 100 d'acide éthérifié.

Il y a donc équilibre et, quel que soit le système initial, on aboutit au même résultat final. La température sert uniquement à atteindre plus vite l'équilibre, lequel est invariable pour un même système.

Les lois de la décomposition des éthers par l'eau sont donc entièrement sem-

blables et, comme proportions, réciproques de ce que nous avons vu pour l'éthérification.

Maintenant, il est bien évident que ce que nous venons de dire n'est applicable qu'aux systèmes équimoléculaires homogènes et restant tels pendant toute la durée de l'expérience. S'il y a précipitation ou formation d'un liquide insoluble, le système devient hétérogène, et en vertu du *principe des surfaces de séparation*, l'équilibre se trouvera rompu, l'un des termes de la réaction étant soustrait à l'influence des autres ; il n'y a plus à s'occuper que des surfaces de contact.

**Influence de la dilution.** — Si le dissolvant est inactif, il y a simplement retard, la limite restant la même.

Si la dilution se fait au moyen d'un dissolvant qui entre pour son compte dans la réaction, non seulement la vitesse est diminuée mais la limite est en outre changée. C'est ainsi qu'avec l'eau la limite s'abaisse à mesure que la dilution augmente, comme cela ressort des chiffres suivants :

*Sur 100 parties d'alcool ou d'acide acétique :*

| | Limite. |
|---|---|
| 1 molécule acide + 1 molécule alcool. . . . . . . . . . . <br> ou bien : <br> 1 molécule éther + 1 molécule eau. . . . . . . . . . . . . | 66,5 |
| 1 molécule acide + 1 molécule alcool + 1 molécule eau <br> ou bien : <br> 1 molécule éther + 2 molécules eau | 55,9 |
| 1 molécule acide + 1 molécule alcool + 2 molécules eau <br> ou bien : <br> 1 molécule éther + 3 molécules eau | 45,7 |
| 1 molécule acide + 1 molécule alcool + 7,5 mol. eau <br> ou bien : <br> 1 molécule éther + 8,5 mol. eau | 25 |
| 1 molécule acide + 1 molécule alcool + 9,5 mol. eau <br> ou bien : <br> 1 molécule éther + 10,5 mol. eau | 23 |

**Influence de proportions croissantes d'acide ou d'alcool.** — Au lieu de mélanges équimoléculaires, prenons des quantités croissantes de l'un des deux composants, l'autre demeurant invarable.

La limite s'élève.

*Proportion d'alcool éthérifié pour 100 d'alcool initial.*

| | | | | | Limite. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 molécule alcool | + 1 | molécule acide acétique. . . | | | 66,5 |
| 1 — | + 2 | — | — | | 85,9 |
| 1 — | + 3 | — | — | | 88,0 |
| 1 — | + 5 | — | — | | 96,6 |

En outre les vitesses augmentent avec la proportion d'acide.

Avec des proportions croissantes d'alcool, les phénomènes sont du même ordre. Toutefois la limite s'élève moins rapidement et la vitesse d'éthérification, loin d'augmenter, se ralentit d'autant plus que la quantité d'alcool est plus considérable.

*Proportion d'acide éthérifié pour 100 d'acide initial.*

| | | | | Limite. |
|---|---|---|---|---|
| 1 molécule acide | acétique | + 1 | molécule alcool. . . | 66,5 |
| 1 — | — | + 2 | — | 82,8 |
| 1 — | — | + 5 | — | 90,7 |

## Acides auxiliaires.

La méthode des vases scellés, excellente au point de vue général, est longue et pénible dans la pratique. Aussi, toutes les fois qu'on le peut, on préfère recourir à l'emploi des acides minéraux, appelés dans ce cas *acides auxiliaïres*, qui facilitent singulièrement l'éthérification des acides organiques.

L'étude de ce genre de réactions remonte à Thenard et même à Scheele, à qui l'on doit des observations sur ce sujet.

L'éther stéarique, par exemple, s'obtient très commodément en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide stéarique.

L'éther acétique se forme aussi bien plus facilement quand on fait intervenir une petite quantité d'acide sulfurique.

La théorie de ces formations repose sur le *principe du travail maximum.*

Un système étant constitué, tel que celui de l'alcool, de l'acide stéarique et de l'acide chlorhydrique, l'acide minéral s'unit à l'eau pour former un hydrate qui correspond au dégagement de chaleur maximum.

L'acide organique s'empare de l'alcool et la combinaison est presque intégrale.

Si la réaction inverse avait lieu, c'est-à-dire si l'alcool s'unissait à l'acide chlorhydrique, il y aurait environ 12 calories de moins comme dégagement de chaleur.

La même interprétation peut être étendue à l'acide sulfurique considéré comme acide auxiliaire.

Elle convient également quand il s'agit d'un système formé par l'acide sulfurique, l'acide nitrique et un alcool. Dans ce cas, des deux acides minéraux, celui

qui sera éthérifié sera celui qui dégagera, en s'hydratant, la plus petite quantité de chaleur. En conséquence il se formera un éther nitrique, et c'est là, comme on sait, la méthode générale de préparation des éthers nitriques. (M. Berthelot.)

## Action des acides naissants sur l'alcool libre.

Au lieu d'employer les acides libres, on peut les prendre à l'état naissant, et dans ce cas, si l'on choisit pour les produire une réaction qui dégage de la chaleur, on pourra utiliser cette énergie pour effectuer plus facilement la formation de l'éther, laquelle s'accompagne en général d'une absorption de chaleur.

C'est ainsi que l'éther iodhydrique se fait mieux avec l'iodure de phosphore qu'avec l'acide iodhydrique.

De même, la réaction des chlorures acides sur l'alcool est une ressource précieuse pour la préparation des éthers, on l'utilise notamment pour obtenir les éthers silicique et borique.

On peut aussi combiner l'action des acides auxiliaires dont nous venons d'examiner le rôle, avec celle des acides naissants.

Quand on fait réagir l'alcool sur un mélange d'acétate de soude et d'acide sulfurique, le dégagement de chaleur qui correspond à la formation du sulfate de soude, par déplacement de l'acide acétique, contribue à produire l'éthérification de l'acide acétique naissant.

Et c'est, en effet, le procédé usuel qui fournit l'éther acétique.

## Action des acides naissants sur l'alcool naissant.

Les mêmes considérations thermiques sont applicables à l'éthérification de l'alcool naissant par les acides naissants.

Quand on met en présence le chlorure acétique et l'alcoolate de soude, il s'établit aussitôt une vive réaction qui fournit l'éther acétique et du chlorure de sodium :

$$\underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure acétique.}} + \underbrace{C^4H^5NaO^2}_{\text{Alcool sodé.}} = NaCl + \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther acétique.}}.$$

L'énergie de la réaction est due à la formation du chlorure de sodium.

L'action de l'alcoolate de soude sur l'éther iodhydrique dans les expériences classiques de M. Williamson est un phénomène du même ordre.

Cette double décomposition peut s'établir également entre un sel de l'acide à éthérifier et un éther haloïde de l'alcool.

C'est ainsi qu'on prépare les éthers cyanhydriques ou sulfhydriques par l'action de l'éther iodhydrique sur un cyanure ou sur un sulfure alcalin.

On peut, enfin, préparer les éthers par double décomposition entre un sel d'un acide sulfo-conjugué de l'alcool et un sel de l'acide à éthérifier.

C'est par cette voie qu'on obtient commodément l'éther benzoïque par réaction du benzoate de potasse sur l'éthylsulfate de baryte ou de potasse :

$$C^4H^4(S^2HKO^8) + C^{14}H^5KO^4 = S^2K^2O^8 + C^4H^4(C^{14}H^6O^4).$$

## Action des acides minéraux.

Les acides minéraux se combinent à l'alcool pour former des éthers, et les lois qui régissent le phénomène sont, au fond, les mêmes que pour les acides organiques.

Toutefois la formation d'hydrates définis de ces acides minéraux, a pour résultat de provoquer une sorte d'arrêt à l'endroit qui correspond à ce dégagement thermique considérable.

C'est ce qui résulte en particulier des expériences de M. Villiers sur ce sujet intéressant.

Les recherches ont porté spécialement sur les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique.

En ce qui touche aux vitesses, l'acide sulfurique agit très rapidement.

Pour les hydracides, les vitesses d'éthérification vont croissant de l'acide chlorhydrique à l'acide iodhydrique.

La dilution par l'eau, au lieu d'abaisser la limite d'éthérification d'une manière continue, ainsi qu'il en est pour les acides organiques, provoque de véritables points d'arrêt correspondant à la formation d'hydrates stables de ces acides.

Quant aux limites d'éthérification, elles s'élèvent avec la température.

Avec les acides bromhydrique et iodhydrique, les limites varient, mais sans atteindre à celles que nous avons indiquées pour les acides organiques.

Avec l'acide chlorhydrique, au contraire, on a pu éthérifier à 100° après 96 heures 93,3 parties d'acide pour 100 parties d'acide initial.

Notons enfin qu'à partir d'une certaine température, il y a production d'éther ordinaire par suite d'une réaction secondaire, ce qui complique évidemment les phénomènes.

Nous pouvons maintenant passer à la description résumée des principaux éthers de l'alcool en commençant par ceux des hydracides et des acides minéraux.

### III. ÉTHERS FORMÉS AU MOYEN DES ACIDES MINÉRAUX.

## Éther chlorhydrique.

Formule : { Équiv. : $C^4H^5Cl$ ou $C^4H^4(HCl$
Atom. : $C^2H^5,Cl$.

On le connaissait vers la fin du moyen âge, ou du moins à l'époque de la renaissance.

**Formation.** — Il peut être obtenu :

1° Au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'éthylène,

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^5(HCl)$$

comme l'a fait voir M. Berthelot. C'est une addition pure et simple.

2° Au moyen de l'hydrure d'éthylène et du chlore,

$$C^4H^6 + Cl^2 = C^4H^5Cl + HCl.$$

Cette réaction est due à M. Schorlemmer. Ici c'est une substitution.

3° Enfin, par la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'alcool, c'est-à-dire par le moyen ordinaire, celui qui sert à la préparation :

$$C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2 = C^4H^4(HCl).$$

L'acide chlorhydrique peut être employé à l'état libre, ou mieux encore à l'état naissant (Gehlen).

**Préparation.** — Dans un ballon où l'on a préalablement introduit deux parties de sel marin, on ajoute un mélange d'une partie d'alcool avec une partie d'acide sulfurique. L'appareil est celui que représente la figure 2, p. 10.

On chauffe modérément ; l'éther est gazeux à la température ordinaire, il se lave dans un flacon qui contient de l'eau tiède, laquelle retient l'acide chlorhydrique entraîné, et au besoin un peu d'alcool. Puis le gaz se dessèche dans des éprouvettes remplies de chlorure de calcium. Finalement il se condense dans le récipient refroidi.

Pour le conserver on le renferme dans des matras scellés à la lampe.

**Propriétés.** — L'éther chlorhydrique est gazeux au-dessus de + 12°,5. Il bout à cette température.

Il est neutre et présente une odeur suave.

Sa densité à 0° est de 0,921.

Peu soluble dans l'eau, il est très soluble dans l'alcool.

Il ne précipite pas le nitrate d'argent, même en solution alcoolique. Mais, dès qu'on vient à enflammer la vapeur, il se produit de l'acide chlorhydrique en même temps que la flamme se colore en vert.

Ces deux caractères peuvent se manifester d'un seul coup, dans un même verre, et l'ensemble constitue une saisissante expérience de cours.

La formation de l'éther chlorhydrique au moyen de l'éthylène et du gaz chlorhydrique dégage 38,4 calories. Au moyen de l'alcool et du gaz chlorhydrique, 21,4 calories (M. Berthelot).

Soumis à l'action de la chaleur, l'éther chlorhydrique commence à se décomposer vers 400° (Thenard). Il se dédouble d'abord en acide chlorhydrique et éthylène.

Au rouge, la décomposition se complète, mais elle s'accompagne, bien entendu, de la formation des dérivés de l'éthylène, c'est-à-dire que l'acétylène prend naissance en même temps que le formène, l'hydrure d'éthylène et les différents carbures pyrogénés.

L'hydrogène naissant, produit par l'acide iodhydrique chauffé à température convenable, transforme, ainsi que nous l'avons dit, l'éther chlorhydrique en hydrure d'éthylène $C^4H^6$.

Rappelons aussi que l'action du chlore sur l'éther chlorhydrique, action substitutive magistralement étudiée par Regnault, donne successivement naissance à la série des composés chloro-substitués de l'hydrure d'éthylène :

| | | |
|---|---|---|
| Hydrure d'éthylène | $C^4H^6$ | |
| Éther chlorhydrique | $C^4H^5Cl$ ou | hydrure d'éthylène monochloré. |
| | $C^4H^4Cl^2$ | hydrure d'éthylène bichloré. |
| | $C^4H^3Cl^3$ | hydrure d'éthylène trichloré. |
| | $C^4H^2Cl^4$ | hydrure d'éthylène tétrachloré. |
| | $C^4H\ Cl^5$ | hydrure d'éthylène quintichloré. |
| | $C^4\ \ Cl^6$ | hydrure d'éthylène perchloré. |

Différents termes de cette série sont isomères, et non identiques avec les composés de même formule mais de constitution différente (puisque ce sont des composés d'addition), dérivés du chlorure d'éthylène $C^4H^4,Cl^2$ (liqueur des Hollandais).

Toutefois le dernier terme $C^4Cl^6$ ou *sesquichlorure de carbone*, qui est cristallisé, est identique dans les deux séries (Regnault).

En solution aqueuse, la potasse n'attaque l'éther chlorhydrique que d'une manière très lente. Dissoute dans l'alcool, elle l'attaque énergiquement avec production d'éther ordinaire :

$$C^4H^4(HCl) + KHO^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KCl + H^2O^2.$$

On voit ici l'intervention de l'alcool, ce n'est donc pas une saponification pure et simple.

C'est pourquoi dans les expériences de ce genre, quand on se propose par exemple de régénérer l'alcool engagé dans un éther chlorhydrique, il convient de passer par l'intermédiaire d'un éther organique tel que l'acide acétique, comme nous l'avons indiqué à propos de la synthèse des alcools méthylique et éthylique. (Voy. p. 2 et 16.)

## Éther bromhydrique.

Formule. { Équiv. $C^4H^5Br$ ou $C^4H^4(HBr)$
Atom. $C^2H^5Br$.

Découvert par Serullas.

**Formation.** — Elle s'effectue soit au moyen de l'éthylène et de l'acide bromhydrique, soit au moyen de l'alcool et du même acide libre ou naissant.

**Préparation.** — Cette préparation, assez pénible tant que l'on employait le phosphore ordinaire pour produire l'acide bromhydrique, est devenue beaucoup plus commode, depuis que M. Personne a proposé de se servir de phosphore rouge.

Voici comment on opère. On place au milieu de l'eau froide une cornue tubulée munie de son récipient. Puis on y introduit 20 parties de phosphore rouge (ou

davantage), et 200 parties d'alcool concentré; on agite pour diviser le phosphore et finalement on ajoute par petites portions 200 parties de brome. On laisse en contact pendant 24 heures environ et l'on distille.

Dans le récipient se rassemble un liquide plus ou moins alcoolique, auquel on ajoute un peu d'eau pour terminer la séparation de l'éther qui se rassemble au fond. On décante, on dessèche sur le chlorure de calcium et on rectifie.

**Propriétés.** — Liquide neutre, incolore, réfringent, offrant une odeur assez forte et comme alliacée.

Il bout à $+ 38^{\circ},5$.

Sa densité à $0^{\circ}$ est de 1,473.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Formé au moyen de l'éthylène et du gaz bromhydrique, le dégagement de chaleur est de + 39 calories.

Au moyen de l'alcool, 22,3 calories seulement.

L'éther bromhydrique est difficilement attaqué par la potasse aqueuse. La réaction ne commence guère que vers 120° (M. Berthelot). Il se produit de l'éther ordinaire $C^8H^{10}O^2$ et un peu d'éthylène $C^4H^4$.

L'éther bromhydrique se prête aux doubles décompositions avec différents sels, quand on élève la température aux environs de 200°. Il y a formation des éthers correspondants.

Avec les sels d'argent, la réaction a lieu à la température de l'ébullition de l'eau.

## Éther iodhydrique.

Formule. { Équiv. $C^4H^5I$ ou $C^4H^4(HI)$.
{ Atom. $\mathrm{C}^2H^5I$.

C'est Gay-Lussac, en 1815, au courant de ses mémorables recherches sur l'iode, qui a, le premier, obtenu l'éther iodhydrique.

**Formation.** — Comme les éthers chlorhydrique et bromhydrique, il se forme soit au moyen de l'éthylène et de l'acide iodhydrique (M. Berthelot), soit au moyen de l'alcool libre de l'acide naissant.

**Préparation.** — On suit généralement le procédé indiqué par M. Personne. On met en contact dans une cornue refroidie, et placée au besoin dans une terrine pleine d'eau, d'abord 100 parties d'alcool et 100 parties d'iode, puis peu à peu 20 parties environ de phosphore rouge. Dans l'industrie on diminue cette proportion des deux tiers à peu près. On laisse en contact 24 heures, puis on distille.

On peut aussi distiller presque immédiatement, en inclinant d'abord le réfrigérant pour faire refluer les premiers produits condensés.

Ce qui passe à la distillation est étendu d'eau pour précipiter l'éther. On l'agite

avec une solution alcaline faible, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on termine par une rectification à point fixe.

Le produit doit être conservé à l'abri de la lumière.

**Propriétés.** — Récemment préparé, l'éther iodhydrique est incolore et neutre, mais la lumière l'attaque rapidement, et il se colore en rose puis en brun, suivant la proportion d'iode mise en liberté. Exposé directement aux rayons du soleil, l'action s'effectue en quelques instants.

Son odeur est alliacée. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool, dans l'éther. L'eau ne le dissout pas en quantité notable.

Il bout à $+72^{\circ}$.

Sa densité à $0^{\circ}$ est de 1,975.

Nous avons eu déjà occasion de dire que l'acide iodhydrique concentré le change en hydrure d'éthylène $C^4H^6$.

Le chlore commence par déplacer l'iode, puis la substitution chlorée s'effectue comme nous l'avons indiqué à propos de l'éther chlorhydrique (Voy. p. 58). L'opération est encore facilitée par la formation du chlorure d'iode.

Le brome se comporte d'une manière semblable.

L'acide nitrique précipite également l'iode.

L'éther iodhydrique fait la double décomposition avec le nitrate d'argent dès la température ordinaire.

L'oxyde d'argent donne naissance à de l'éther ordinaire :

$$2(C^4H^5I) + 2AgO = C^8H^{10}O^2 + 2AgI.$$

L'action de l'ammoniaque est la même, en définitive, que sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique et nitrique, mais la réaction s'effectue avec netteté, eu égard à la mobilité des éléments qui constituent l'éther iodhydrique.

Quand on met en présence l'éther iodhydrique et l'ammoniaque, on ne saisit d'abord aucun changement apparent, mais si l'expérience se prolonge ou qu'on chauffe modérément, on voit se montrer peu à peu une matière cristallisée, qui résulte de l'union des composés en présence (M. Hofmann) :

$$C^4H^5I + AzH^3 = C^4H^8AzI = \underbrace{C^4H^4(AzH^3).HI}_{\text{Iodhydrate d'éthylamine.}}$$

C'est de l'*iodhydrate d'éthylamine.*

L'acide a donc reparu, et pourtant ce n'est pas une saponification, car l'alcool n'est pas régénéré, il demeure engagé dans une combinaison nouvelle, l'ammoniaque éthylique, ou éthylamine, laquelle, comme nous l'avons dit, peut être ouvragée comme un dérivé éthéré de l'alcool, c'est-à-dire formé à partir de l'alcool et de l'ammoniaque avec élimination d'eau.

L'action des métaux sur l'éther iodhydrique n'est pas moins curieuse. Rappelons seulement ici trois types de réactions découvertes par M. Frankland.

1° L'iode est éliminé et il se forme *deux carbures*, chaque molécule d'éther donnant un carbure séparé :

$$2[C^4H^4(HI)] + Zn^2 = \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} + 2ZnI.$$

2° Les deux carbures séparés ci-dessus se réunissent en un *carbure unique* :

$$2[C^4H^4(HI)] + Zn^2 = C^4H^4(C^4H^6) + 2ZnI.$$

3° Le métal se substitue à l'iode pour former un radical dit organo-métallique, le *zinc-éthyle :*

$$2[C^4H^4(HI)] + Zn^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^2Zn^2}_{\text{Zinc-éthyle.}} + 2ZnI.$$

## Éther cyanhydrique et isomères.

$C^4H^4(CHAz)$ ou $C^6H^5Az$ $\quad$ $C^2H^5,CAz$.

Syn. : *Cyanure d'éthyle.*

De même que l'acide cyanhydrique se place à côté des hydracides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, de même nous devrions placer ici ce qui se rapporte à l'éther cyanhydrique. Mais, jusqu'à présent, on n'a point réussi à préparer le véritable éther cyanhydrique, c'est-à-dire celui qui régénérerait l'alcool et l'acide cyanhydrique sous l'influence de l'eau et des alcalis.

En revanche on a obtenu deux isomères, intéressants par leurs propriétés, lesquels sont métamères entre eux et avec l'éther cyanhydrique encore inconnu.

L'un est le *nitryle formique de l'éthylamine*,

$$C^2H^2(C^4H^7Az)O^4 - 2H^2O^2 = C^6H^5Az,$$

éthylcarbylamine ou carbylamine éthylique appartenant à la catégorie des *carbylamines* (M. A. Gautier).

L'autre le *nitryle propionique de l'ammoniaque* ou *propionitryle*,

$$C^6H^6(AzH^3)O^4 - 2H^2O^2 = C^6H^5Az.$$

Ces deux isomères prennent naissance en même temps, mais en proportions variables suivant les réactions que l'on effectue.

Le nitryle éthylammiformique ou *éthylcarbylamine* est caractérisé par la propriété qu'il présente de donner par hydratation d'abord l'amide éthylammiformique, et finalement le formiate d'éthylamine. Par oxydation ménagée, on a le cyanate ou *carbimide.*

En dehors de ses réactions chimiques, l'éthylcarbylamine diffère de son isomère, le proprionitryle, par ses propriétés physiques, par son point d'ébullition sensiblement inférieur, par son odeur désagréable, par sa moindre densité, etc.

Son histoire chimique, due aux travaux de M. A. Gautier, sera présentée à côté des amines, c'est pourquoi nous nous bornons à transcrire ici les formules de constitution par lesquelles la notation atomique représente cet isomère du propionitryle :

$$\underbrace{C^2H^5 - CAz}_{\text{Propionitryle.}} \qquad \underbrace{CH^3 - CH^2 - Az \equiv C}_{\text{Éthylcarbylamine.}} \quad \text{ou bien} \quad Az \left\{ \begin{array}{l} C'' \\ C^2H^5. \end{array} \right.$$

Nous n'entrons pas dans la discussion de ces formules, pourtant si différentes. Ces questions d'interprétation offrent, à notre avis, beaucoup moins d'intérêt que l'examen détaillé des circonstances expérimentales. Dans l'espèce, l'étude de la réaction est des plus instructives, non pas que la chose soit exceptionnelle, puisqu'il en est ainsi, au contraire, dans la plupart des cas.

On constate donc la formation simultanée, dans une même opération, de deux corps isomères dont les proportions varient suivant les conditions de l'expérience.

C'est la preuve qu'il s'établit un équilibre chimique entre les différents corps, équilibre susceptible de varier dans un sens ou dans l'autre, et d'aboutir soit au nitryle éthylammiformique pour la partie principale, soit au nitryle propionique, sans que jamais l'un ou l'autre disparaisse entièrement du cycle de la réaction, attendu que les conditions de stabilité, et les propriétés physiques sont assez voisines pour s'y opposer.

Cet ensemble de faits, mieux étudié dans le cas actuel que dans le plus grand nombre des autres, n'en est pas moins le type des réactions en général, et des réactions organiques en particulier, dans lesquelles il ne faut jamais considérer la réaction principale comme représentant d'une manière exclusive et totale ce qui se produit dans la réalité.

## Nitryle propionique.

Syn. : *Propionitryle.* — *Cyanure d'éthylène.* — *Pseudo-éther cyanhydrique.*

$$\text{Formule.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \quad C^6H^5Az. \\ \text{Atom.} \quad C^2H^5 - CAz. \end{array} \right.$$

Le nitryle propionique, découvert par Pelouze en 1834, étudié ensuite par Frankland et Kolbe, a été l'objet d'un travail des plus remarquables, dû à MM. Dumas, Malaguti et Le Blanc, qui ont mis en lumière le rôle spécial joué par ce corps et ses homologues, principalement en ce qui touche le passage d'un terme au suivant dans la série des composés homologues.

**Préparation.** — Quand on chauffe au bain d'huile un mélange à parties égales de cyanure de potassium et d'éthylsulfate de potasse bien desséchés, il distille un produit que l'on acidule par l'acide sulfurique étendu, ce qui met en liberté une certaine quantité d'acide formique et d'acide cyanhydrique, dont on se débarrasse par agitation avec l'oxyde de mercure.

On distille de nouveau, on lave au chlorure de calcium dilué d'abord, puis on ajoute du chlorure de calcium sec, qui sépare un liquide alcoolique où il se trouve du nitryle propionique mélangé au nitryle éthylammiformique.

On distille au thermomètre pour recueillir le propionitryle.

Ce procédé pénible, comme on voit, a de plus l'inconvénient de fournir le nitryle propionique souillé de son isomère, et même d'alcool qu'il est presque impossible d'en séparer.

MM. Dumas, Malaguti et Le Blanc préparaient le propionitryle en distillant le propionate d'ammoniaque avec de l'acide phosphorique anhydre.

Ce procédé rationnel n'a d'autre inconvénient que de partir de l'acide propionique lui-même, qui est ordinairement le but qu'on se propose d'atteindre.

Williamson a conseillé de traiter, dans un appareil à reflux, le cyanure de potassium par de l'éther iodhydrique en solution alcoolique. Quand la réacton est terminée, on élimine l'alcool par distillation.

D'après MM. Buckton et Hofmann, le propionitryle ainsi obtenu ne peut être débarrassé entièrement de l'alcool qu'il retient opiniâtrément.

En revanche il est très propre à la préparation de l'acide propionique.

D'après Löwig, la distillation d'un mélange de cyanure de potassium et d'éther oxalique fournit du propionitryle.

La difficulté de séparer le propionitryle, soit de l'alcool, soit de son isomère l'éthylcarbylamine, explique les divergences qu'il est facile de constater dans les descriptions qu'on a données soit des propriétés, soit des réactions de ce corps.

**Propriétés.** — Le nitryle propionique est un liquide miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool.

Il bout à $+ 97°$.

Sa densité à $+13°$ est de 0,789.

Il ne paraît pas très vénéneux ou, dans tous les cas, beaucoup moins que son isomère le nitryle éthylammiformique.

Le potassium attaque énergiquement le pseudo-éther cyanhydrique, il se dégage de l'hydrure d'éthylène et il reste un mélange de cyanure de potassium et d'un polymère tricondensé $(C^6H^5Az)^3$ auquel Frankland et Kolbe, qui l'ont découvert, ont donné le nom de *cyanéthine*.

C'est un corps blanc, fusible à $+ 190°$ et qui bout à $+280°$ en se décomposant en partie.

Il est soluble dans l'alcool et se combine aux acides.

On a préparé un chloroplatinate rougeâtre et cristallisé.

Le chlore fournit avec le propionitryle différents dérivés par substitution (Otto).

Le brome se combine avec lui en donnant une masse déliquescente qui n'a pas été analysée (Engler).

L'importance qui s'attache à l'étude du nitryle propionique découle de certaines particularités dans ses réactions qui font de lui et de ses homologues une catégorie de corps tout à fait à part.

Les éléments de l'alcool et de l'acide cyanhydrique, une fois engagés dans la combinaison, ne se retrouvent plus quand on cherche à les régénérer séparément.

Tout le carbone reste uni d'un côté, et de l'autre on trouve l'azote sous la forme ammoniacale.

On voit ici une différence profonde avec ce qui se passe pour les autres éthers

qui se séparent en acide et alcools générateurs, tandis que le pseudo-éther cyanhydrique fournit un corps appartenant à la série homologue supérieure. On peut en effet obtenir ainsi l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, l'hydrure de propylène $C^6H^8$, la propylamine $C^6H^9Az$. En un mot, des corps renfermant six équivalents de carbone et appartenant à la série propylique, tandis qu'on était parti de l'alcool, c'est-à-dire de la série éthylique.

Ces faits, d'une importance capitale au point de vue de la synthèse des composés organiques, de même que les conséquences qui s'y rattachent, sont empruntés au beau mémoire de MM. Dumas, Malaguti et Le Blanc.

L'interprétation de ce qui précède découle des propriétés bien connues de l'acide cyanhydrique.

On sait la réaction classique de l'eau et de l'acide prussique en présence de l'acide chlorhydrique,

$$C^2HAz + 2(H^2O^2) = C^2H^2O^4 + AzH^3,$$

ce qui donne de l'acide formique et de l'ammoniaque.

Au lieu d'acide cyanhydrique, prenons l'un des deux isomères de l'éther cyanhydrique.

Avec le nitryle propionique, la molécule éthylique suit la molécule formique et se confond avec elle, ce qui donne l'acide propionique, l'ammoniaque se formant comme dans le cas de l'acide prussique seul :

$$\underbrace{C^6H^5Az}_{\text{Propionitryle.}} + 2(H^2O^2) = \underbrace{C^4H^4(C^2H^2O^4)}_{\text{Acide propionique.}} + AzH^3$$

et l'on passe ainsi dans la série propylique.

Pour l'autre isomère, la molécule alcoolique se fixe sur l'ammoniaque, l'acide formique restant isolé :

$$\underbrace{C^6H^5Az}_{\text{Carbylamine.}} + 2(H^2O^2) = C^2H^2O^4 + \underbrace{AzH^3(C^4H^4)}_{\text{Éthylamine.}}.$$

L'hydrogénation de l'éther pseudo-cyanhydrique vient à l'appui des considérations qui précèdent.

M. Mendius a fait voir qu'en soumettant ce corps à l'action de l'hydrogène naissant, dégagé par le zinc et l'acide sulfurique, on obtient la propylamine :

$$C^6H^5Az = 2H^2 = C^6H^9Az.$$

D'autre part, M. Berthelot, au moyen de l'acide iodhydrique, a poussé l'hydrogénation à son terme, ce qui amène la séparation de la totalité du carbone à l'état de carbure forménique (ici l'hydrure de propylène), l'azote restant à l'état d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^6H^4Az}_{\text{Nitryle propionique.}} + 3H^2 = C^6H^8 + AzH^3.$$

Le nitryle propionique est susceptible de se combiner aux chlorures métalliques et aux hydracides (M. A. Gautier); ces corps sont pour la plupart très altérables.

## Éthers sulfhydriques.

Il y en a un assez grand nombre, conformément aux analogies chimiques qui existent entre l'hydrogène sulfuré et l'eau.

L'acide sulfhydrique, en effet, a pour formule $H^2S^2$ par les mêmes raisons qui font que l'eau doit être représentée par $H^2O^2$.

Dans $H^2S^2$, les deux hydrogènes peuvent être remplacés isolément ou simultanément par un métal tel que le potassium pour donner :

1° $KHS^2$ ou $KS.HS$, sulfhydrate de sulfure ;

2° $K^2S^2$, sulfure de potassium.

D'autre part, on sait que le monosulfure de potassium $K^2S^2$ peut se combiner avec des proportions croissantes de soufre, de manière à fournir les polysulfures :

$$K^2S^4 ;\ K^2S^6 ;\ K^2S^8 ;\ K^2S^{10}.$$

C'est surtout à propos des éthers sulfhydriques que la comparaison des composés éthérés aux composés salins peut sembler admissible.

Car ce n'est pas seulement le mode de formation par double décomposition, ainsi que nous le verrons plus loin, qui constitue un premier rapprochement. Il existe en outre un parallélisme remarquable entre les formules.

A chacun de ces sulfures métalliques correspond un composé éthéré, ainsi que le montre le tableau suivant dans lequel nous mettons en regard les termes qui se correspondent dans les deux séries.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sulfure de potassium . . . . . . . . . | $K^2S^2$ | Éther sulfhydrique neutre . . . | $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2S^2$ |
| Sulfhydrate de sulfure. . . . . . . . . (acide monobasique). . . . . . . . . | $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} S^2$ | Acide éthylsulfhydrique, mercaptan (monobasique) . . . . . . . . | $C^4H^4 . H^2S^2$ |
| Sulfure de potassium bisulfuré. . . . | $K^2S^4$ | Éther sulfhydrique bisulfuré. . . | $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2S^4$ |
| Sulfure de potassium trisulfuré. . . . | $K^2S^6$ | Éther sulfhydrique trisulfuré. . . | $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2S^6$ |
| Sulfure de potassium pentasulfuré. . . | $K^2S^{10}$ | Éther sulfhydrique pentasulfuré . | $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2S^{10}$ |

La communauté d'origine vient à l'appui des considérations précédentes. Les différents éthers sulfhydriques en effet s'obtiennent par double décomposition quand on met en présence, en solution alcoolique, les sulfures ou sulfhydrates alcalins et les éthers des hydracides (V. Regnault) :

$$1^\circ\quad \underbrace{2(C^4H^4(HCl)}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + \underbrace{K^2S^2}_{\text{Monosulfure de potassium.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2S^2}_{\text{Éther sulfhydrique neutre.}} + 2KCl,$$

$$2^\circ\quad \underbrace{C^4H^4(HCl)}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + \underbrace{KHS^2}_{\text{Sulfhydrate de sulfure.}} = \underbrace{C^4H^4(H^2S^2)}_{\text{Acide éthyle sulfhydrique.}} + KCl.$$

## Éther sulfhydrique.

$$C^8H^{10}S^2 \text{ ou } \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^2O^2 = C^4H^4(C^4H^6S^2).$$

Notation atomique $(\text{Є}^2H^5)^2\text{S}$.

Ce composé découvert par Dœbereiner est surtout connu par les travaux de Regnault.

Pour le préparer, on dirige un courant d'éther chlorhydrique dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium. On purifie en agitant avec de l'eau, séchant et distillant sur du chlorure de calcium.

On peut aussi, d'après M. Lœwig, distiller de l'éthylsulfate de baryte avec du sulfure de potassium, en ayant soin de bien dessécher les deux substances.

**Propriétés.** — Il est liquide, son odeur alliacée est très persistante.

Il bout à 91°. Sa densité à 0° est de 0,837.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Il forme avec les sels métalliques (surtout les chlorures) des composés cristallisés tels que $C^8H^{10}S^2.2HgCl$, avec le sublimé corrosif.

Le chlore l'attaque énergiquement, et même le mélange prend feu quand on projette dans un flacon plein de chlore une petite quantité d'éther sulfhydrique.

## Éther sulfhydrique acide.

$$\text{Formule} \left\{\begin{matrix} \text{Équiv.} & C^4H^4(H^2S^2) \text{ ou } C^4H^6S^2 \\ \text{Atom.} & \text{Є}^2H^6\text{S}. \end{matrix}\right.$$

Syn. : *Mercaptan.* — *Acide éthylsulfhydrique.* — *Alcool sulfuré.* — *Sulfhydrate d'éthyle.*

Découvert par Zeise, en 1833, étudié ensuite par Wöhler, Regnault, Liebig, cet éther prend naissance, par double de composition, dans plusieurs réactions entre le sulfhydrate de sulfure de potassium et différents éthers de l'alcool tels que l'éther chlorhydrique, l'acide éthylsulfurique, l'éther disulfocarbonique, etc.

Zeise l'obtenait à l'origine en distillant une solution de sulfhydrate de baryte avec de l'éthylsulfate de chaux.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore d'une odeur repoussante.

Il bout à + 63°.

Densité à + 21° : 0,835.

Il est très inflammable et brûle avec une flamme bleue ; peu soluble dans l'eau, neutre au tournesol, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Il se combine avec la plupart des métaux pour donner des sels répondant à la formule générale $C^4H^4(H.M.S^2)$.

Son nom de mercaptan (*mercurium captans*) lui vient de cette particularité.

Les sels métalliques qui en résultent portent le nom de *mercaptides*.

En outre certains de ces sels, comme celui de mercure, sont susceptibles de se combiner avec d'autres sels, le sublimé corrosif par exemple, pour donner un sel double dont la formule est :

$$C^4H^5HgS^2,HgCl \text{ (Debus)}.$$

Le mercaptan, oxydé par l'acide nitrique fumant, donne naissance à un acide spécial, très stable, que l'on obtient aussi aux dépens des autres éthers sulfurés. Cet acide, qui a reçu d'abord le nom d'*acide éthylsulfureux*, puis encore *hydréthylsulfurique*, devrait plutôt être appelé *pseudoéthylsulfureux* ; sa formule condensée est :

$$C^4H^6S^2O^6 \text{ (Lœwig et Weidmann)}.$$

C'est une huile stable, dont la densité est voisine de 1,30.

Comme acide monobasique il donne des sels métalliques répondant à la formule générale $C^4H^5M,S^2O^6$.

Nous verrons, à propos des éthers sulfureux, quel est le véritable acide éthylsulfureux.

On peut aussi l'obtenir en mettant en présence, à 150°, un sulfite alcalin et, l'éther chlorhydrique ou iodhydrique (M. Bender) :

$$\underbrace{S^2Na^2O^6}_{\text{Sulfite de soude}} + \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique}} = \underbrace{C^4H^5NaS^2O^6}_{\text{Pseudoéthylsufite de soude}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}}$$

Les sels de cet acide résistent à l'eau et aux alcalis, même à 100°, mais la potasse fondante les décompose en sulfite et sulfate, avec dégagement d'éthylène (M. Berthelot).

Quand on substitue au sulfure de potassium les différents polysulfures, on obtient toujours par double décomposition divers éthers sulfhydriques sulfurés.

**Éther sulfhydrique bisulfuré** $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2S^2,S^2$.

Obtenu par Zeise en 1834, par la distillation du bisulfure de potassium avec un éthylsulfate.

Liquide incolore, à odeur alliacée désagréable, bouillant vers 151°.

Il est neutre au tournesol et inaltérable à l'air.

**Éther sulfhydrique trisulfuré** (M. Cahours) $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2S^2,S^4$.

Liquide jaunâtre, très peu volatil.

**Éther sulfhydrique pentasulfuré** (M. Lœwig) $\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^2S^2S^8$.

S'obtient quand on mélange une solution alcoolique de quintisulfure de potassium avec une solution alcoolique d'éther oxalique.

L'histoire chimique de ces deux derniers éthers est encore peu avancée.

Enfin, on pourrait mentionner ici certains corps tout à fait analogues aux éthers sulfhydriques, mais dans lesquels le soufre est remplacé par le silicium ou le tellure.

Tels sont :

Le *mercaptan sélénié* $C^4H^6Se^2$, formule atomique $\text{G}^2H^6\text{Se}$, qui donne avec l'oxyde de mercure une combinaison semblable à celle du mercaptan sulfuré.

L'*éther éthylsélénhydrique* $C^4H^4(HSe)$ ; en atomes $\text{G}^2H^5Fe$. Liquide incolore bouillant à 107°.

Enfin, l'*éther tellurhydrique* $C^4H^4(HTe)$, ou $\text{G}^2H^5\text{Te}$, liquide dense, jaune rougeâtre, à odeur extrêmement désagréable.

L'étude de ces corps sera mieux placée à côté des composés organo-métalliques.

## Éther nitrique.

Formule $\left\{\begin{matrix} \text{Équiv.} & C^4H^4(AzO^5,HO) \\ \text{Atom.} & \text{G}^2H^5Az\Theta^3. \end{matrix}\right.$

Il a été découvert par Millon, en 1843.

On sait que si l'on met en présence l'acide nitrique concentré et l'alcool, sans précautions spéciales, il y a formation de produits variables, parmi lesquels il se rencontre de l'éther nitreux, mais pas d'éther nitrique. La réaction est très violente et parfois même explosive.

Ces formations secondaires étant dues à la présence de la vapeur nitreuse, il faut avoir soin, pour préparer l'éther nitrique, de l'éliminer mécaniquement ou de la détruire chimiquement par une réaction appropriée.

En faisant passer dans l'acide monohydraté un courant d'air ou d'acide carbonique sec, on parvient à entraîner la presque totalité des produits nitreux.

Dans cet acide, maintenu aussi froid que possible, on fait tomber goutte à goutte l'alcool absolu en agitant aussitôt pour diviser et prévenir tout échauffement local.

Quand on est arrivé de la sorte à introduire environ 10 à 15 pour 100 d'alcool, on verse le tout dans une grande quantité d'eau. L'éther nitrique se précipite au fond sous la forme d'une huile pesante.

Ce procédé est toujours difficile à pratiquer, et même dangereux en ce sens que l'acide n'est jamais absolument privé de vapeurs nitreuses, et que la moindre élévation de température peut amener une détonation.

Il est plus avantageux d'opérer avec l'acide ordinaire auquel on ajoute préalablement de l'urée, comme l'a conseillé Millon.

Le procédé proposé par cet auteur donne effectivement l'éther nitrique, mais il ne faut pas opérer sur de grandes masses (120 à 150 grammes à la fois) pour éviter les accidents. Dès lors le rendement est toujours faible, et la préparation de quantités un peu notables, toujours pénible.

Voici le procédé maintenant employé, tel qu'il a été modifié par M. W. Lossen.

On prend de l'acide nitrique pur, de densité voisine de 1,36, on y ajoute 15 grammes par litre de nitrate d'urée et l'on fait bouillir. L'acide nitreux est détruit et il se dégage de l'azote.

On met alors dans une cornue tubulée 400 grammes de cet acide bien refroidi avec 100 grammes de nitrate d'urée et 300 grammes d'alcool concentré. On distille, et quand la moitié du liquide a passé, on ajoute dans la cornue une nouvelle dose de 400 grammes de l'acide ci-dessus mélangé à 300 grammes d'alcool, et l'on continue à distiller en ajoutant de nouvelles doses d'alcool nitrique, pour remplacer ce qui passe à la distillation.

Dans ces conditions on obtient facilement l'éther nitrique, et les 100 grammes de nitrate d'urée suffisent à préparer 6 ou 7 kilogrammes d'éther.

Il n'y a plus qu'à laver, à l'eau d'abord, ce qui précipite les dernières portions d'éther, puis à une lessive alcaline étendue. On dessèche sur le nitrate de calcium sec, et on rectifie avec précaution.

Un autre procédé, indiqué par MM. Chapmann et Smith, consiste à mélanger un volume d'acide nitrique de densité 1,36 et privé de produits nitreux avec deux volumes d'acide sulfurique concentré, puis à verser dans ce mélange additionné préalablement d'un peu de nitrate d'urée et refroidi à 0°, environ le tiers de son poids d'alcool. Il faut bien se garder de laisser la masse s'échauffer.

Dans ces conditions on voit surnager un liquide insoluble qui n'est autre que l'éther nitrique.

On le sépare, puis on le lave et le rectifie comme précédemment.

**Propriétés.** — L'éther nitrique bout à + 86°.

Son odeur est douce et agréable. Sa densité à 0° est de 1,13.

Il est insoluble dans l'eau.

Sa propriété la plus saillante est la facilité avec laquelle il fait explosion sous l'influence d'une élévation de température relativement très faible, puisque cette détonation peut être provoquée dès 140°.

La composition chimique de ce corps, dans lequel se rencontrent des éléments très combustibles $C^4H^4$, unis à un corps comburant, l'acide nitrique, rend compte de ses propriétés explosives. On a pu le comparer, non sans raison, à la poudre de guerre, dont la composition et les propriétés sont bien connues.

Sous l'influence des alcalis étendus, l'éther nitrique se décompose lentement en nitrate alcalin et alcool ; on opère, dans ce cas, au bain-marie.

Si l'alcali est concentré, on obtient de l'éther ordinaire, ainsi qu'il en est par exemple avec la potasse (M. Berthelot) :

$$2C^4H^4(AzO^5HO) + 2KO = C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2(AzO^5KO) + H^2O^2.$$

Avec l'ammoniaque en solution aqueuse ou alcoolique, la réaction est différente, il se forme de l'*éthylamine*, ou plutôt le nitrate de cet alcali organique (M. Juncadella) :

$$C^4H^4(AzO^5HO) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3), AzO^5HO.$$

Par hydrogénation au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'étain, l'éther nitrique est réduit et il se produit de l'alcool et de l'hydroxylamine ou oxyammoniaque $AzH^3O^2$, comme l'a montré M. W. Lossen :

$$C^4H^4(AzO^5HO) + 3H^2 = C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3O^2 + H^2O^2.$$

## Éther nitreux.

Formule { Équiv. $C^4H^4(AzO^3HO)$
Atom. $C^2H^5AzO^2$.

La découverte de cet éther est attribuée à Kunckel, dans un mémoire de Xavier et Geoffroy, daté de 1742.

Les modes de formation de l'éther nitreux sont assez variés. D'une manière générale, cet éther se forme quand on met en présence de la vapeur nitreuse l'alcool, ou même les dérivés de l'alcool (éthers, éthylamine, etc.). Il existe dans l'*alcool nitrique* des pharmaciens.

Un sel d'éthylamine en présence de l'acide azoteux donne de l'éther nitreux et de l'azote :

$$C^4H^7Az + 2(AzO^3) = C^4H^4(AzO^3HO) + Az^2 + H^2O^2.$$

On peut encore prendre volumes égaux d'alcool et d'acide nitrique, et mettre en présence de limaille ou de tournure de cuivre. D'après M. E. Kopp, la réaction se poursuit presque d'elle-même, sans être tumultueuse. On lave et on condense dans un récipient entouré de glace.

Un procédé commode consiste à introduire une dissolution de nitrite de potasse dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique et à distiller ensuite.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, présentant l'odeur des pommes de reinette.

Il est un peu soluble dans l'eau et se mêle en toutes proportions avec l'alcool.

Il bout à 18°. Sa densité à 15° est 0,90.

Une petite quantité d'eau le décompose lentement, avec dégagement de vapeur nitreuse et production d'alcool.

L'hydrogène sulfuré agit sur l'éther nitreux comme réducteur. Il régénère l'alcool et transforme l'azote en ammoniaque (E. Kopp) :

$$C^4H^4(AzO^3HO) + 3(H^2S^2) = C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 + 3S^2 + H^2O^2.$$

Quand on fait réagir l'éther iodhydrique sur l'azotite d'argent, au lieu de l'éther nitreux seul, c'est un isomère assez remarquable qui prend naissance et forme la

partie principale du produit. La réaction commence dès la température ordinaire.

Cet isomère est le *nitréthane* $C^4H^5AzO^4$ (V. Meyer), ou hydrure d'éthylène nitré.

Ce corps curieux bout à 112°, sa densité est de 1,06 à + 13°. Il ne peut régénérer l'alcool sous l'influence des alcalis.

Sa stabilité est beaucoup plus grande que celle de l'éther azoteux.

L'hydrogène naissant le transforme en éthylamine. Chauffé avec un acide minéral comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, il fournit de l'acide acétique et de l'hydroxylamine.

Le nitréthane est, en outre, le point de départ d'un certain nombre de dérivés bromés, nitrés, etc.

## Éthers sulfuriques.

**Action de l'acide sulfurique sur l'alcool.** — L'histoire de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool se divise en plusieurs chapitres caractérisés par les produits différents qui prennent naissance. Ces produits varient, d'ailleurs, suivant les proportions d'acide et d'alcool que l'on met en présence et aussi avec la température à laquelle s'effectue la réaction.

Qu'on prenne volumes égaux d'alcool et d'acide sulfurique concentré et qu'on les mélange sans précautions spéciales, on verra la matière s'échauffer considérablement et le produit principal sera l'*acide éthylsulfurique* $C^4H^4(S^2H^2O^8)$.

En même temps il se produit toujours une certaine quantité d'*éther sulfurique neutre*,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} S^2H^2O^8,$$

ainsi que l'a reconnu M. Villiers.

Ce même mélange formé à peu près par des équivalents égaux d'alcool et d'acide, si on le chauffe à 100° ou au-dessus de 120°, à 140° environ, ce n'est plus de l'acide éthylsulfurique que l'on obtient, mais un produit volatil formé d'*éther ordinaire* et d'eau.

Si maintenant on augmente la proportion d'acide sulfurique, qu'on la double par exemple, on peut chauffer à 140°; on ne recueillera plus que des traces d'éther, mais à partir de 170° il se dégagera de l'*éthylène* en abondance, en même temps que la masse noircit, et qu'il se forme de l'acide sulfureux, de l'oxyde de carbone et des acides sulfoconjugués, parmi lesquels il convient de signaler :

L'*acide éthionique*. . . $C^4H^4.H^2O^2.2(S^2O^6)$
L'*acide iséthionique*. . $C^4H^4.H^2O^2.S^2O^6$.

(Magnus.)

Si l'on augmente encore la quantité d'acide, on obtient un autre isomère de l'acide iséthionique et de l'acide sulfovinique, l'*acide althionique* de Regnault, corps dont l'étude n'est pas encore très avancée, non plus que celle de l'acide *parathionique* de Gerhardt, lequel se dérive de l'acide éthylsulfurique par simple ébullition. La composition centésimale est exactement la même.

Enfin, quand on emploie l'alcool absolu et l'acide sulfurique, on obtient l'*acide*

*éthionique anhydre* $C^4H^42(S^2O^6)$ (Regnault) ou l'*acide éthionique* $C^4H^4.H^2O^2.2(S^2O^6)$, suivant la manière dont les deux corps sont mis en présence. En refroidissant on peut avoir l'acide iséthionique.

L'acide éthionique anhydre peut aussi se préparer au moyen de l'éthylène et de l'acide sulfurique anhydre.

Pour épuiser la nomenclature de ces composés isomères, il faut citer encore l'acide *méthionique* de Liebig, qui paraît isomère de l'acide éthionique.

Les acides éthionique et méthionique se changent à l'ébullition en acides sulfurique et iséthionique. Ce dernier est donc le terme de stabilité vers lequel convergent les différents acides sulfoconjugués que nous venons de passer rapidement en revue.

Laissons momentanément de côté les produits accessoires pour nous occuper de la réaction principale.

Nous verrons qu'en soumettant l'alcool à l'action de l'acide sulfurique, à froid, et jusque vers 100°, il se forme :

1° De l'acide éthylsulfurique ;

2° De l'éther sulfurique neutre.

Si le mélange est de composition telle qu'il entre en ébullition vers 130-140°, alors le produit prédominant est l'éther ordinaire. Dans ce cas il y a un léger excès d'alcool par rapport à l'acide sulfurique.

La proportion de l'acide augmentant, la température d'ébullition s'élève notablement, on atteint 170-180° et alors il se dégage de l'éthylène.

Tel est, en résumé, l'ensemble des faits dont il faut maintenant fournir l'explication.

Jusqu'à 100°, rien de plus simple, c'est l'éthérification proprement dite de l'alcool par l'acide sulfurique.

Le mélange étant équimoléculaire, un peu plus des deux tiers de l'acide passent à l'état d'acide sulfovinique, l'eau formée empêchant la réaction de se compléter.

D'autre part, un peu d'éther saturé ou éther sulfurique neutre prend naissance.

Que l'on chauffe davantage en laissant un peu plus d'alcool, l'acide sulfovinique se produira soit aux dépens de l'alcool, soit aux dépens de l'éther sulfurique neutre, et cet acide sulfovinique, en présence d'alcool libre, donne naissance à de l'éther et à de l'eau qui peuvent distiller facilement à la température d'ébullition du mélange, laquelle est voisine de 140°.

L'éther et l'eau s'éliminent donc par distillation du champ de la réaction, et dès lors il est facile de concevoir que par addition ménagée de nouvelles quantités d'alcool on obtiendra de l'éther ordinaire en proportion théoriquement indéfinie, puisque les conditions initiales se trouvent rétablies à chaque instant.

Vient-on maintenant à doubler la proportion de l'acide, un équilibre nouveau prend naissance.

En premier lieu, l'excès d'acide empêche qu'il ne reste de l'alcool libre dans la liqueur en présence de l'acide sulfovinique formé. Dans ces conditions, la production d'éther ordinaire est très faible.

En second lieu, le point d'ébullition s'élève beaucoup et l'acide éthylsulfurique finit par se dédoubler en éthylène et acide sulfurique,

$$C^4H^4(S^2H^2O^8) = C^4H^4 + S^2H^2O^8,$$

avec formation complémentaire de l'acide iséthionique, isomère stable de l'acide sulfovinique, et formation consécutive de produits charbonneux et d'acide sulfureux principalement.

Telles sont les considérations, réunies dans leur ensemble par M. Schutzenberger, qui rendent compte d'une manière satisfaisante des diverses phases de réactions de l'acide sulfurique en présence de l'alcool, sans qu'il soit besoin, pour expliquer les phénomènes, de faire appel, comme on avait coutume, aux propriétés déshydratantes de l'acide.

Il est d'ailleurs difficile d'admettre que l'acide sulfurique libre laisse échapper à l'état de vapeur, dès la température de 140°, l'eau qu'il aurait enlevée aux corps voisins, en vertu de son affinité pour cette même eau.

Nous aurons à revenir à propos de l'éther ordinaire sur les théories successivement proposées pour expliquer la formation de ce corps.

Occupons-nous maintenant des deux éthers sulfuriques véritables, les seuls désormais auxquels il convienne de réserver cette dénomination.

Conformément à la nature bibasique de l'acide sulfurique, ils ont pour formule l'éther sulfurique acide,

$$C^4H^4.S^2H^2O^8,$$

et l'éther sulfurique neutre,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} S^2H^2O^8.$$

Le premier est en même temps un acide monobasique.

## Acide éthylsulfurique.

$$\text{Formule} \left\{\begin{matrix} \text{Équiv.} & C^4H^4(S^2H^2O^8). \\ \text{Atom.} & C^2H^5.O.SO^2.OH. \end{matrix}\right.$$

Syn. : *Acide sulfovinique. — Éther sulfurique acide.*

C'est Dabit, le premier, en 1800, qui a préparé ce corps, mais il n'a guère fait autre chose qu'entrevoir ses propriétés. Sertuerner l'a isolé quelques années plus tard.

Il a été étudié par Hennel.

*Préparation.* — On mélange à volumes égaux l'alcool et l'acide sulfurique, puis on chauffe à 100° et on laisse refroidir.

Le produit est versé par petites portions dans 30 ou 40 fois son poids d'eau, en évitant tout échauffement. On sature par du carbonate de baryte et on filtre pour séparer le sulfate.

Le sulfovinate est soluble et reste dans la liqueur. On évapore au bain-marie, toujours en présence d'une petite quantité de carbonate de baryte. Vers la fin de la concentration on filtre à chaud et l'on fait cristalliser.

On obtient ainsi des cristaux tabulaires, blanchâtres et d'un aspect gras tout spécial, appartenant au système du prisme oblique à base rectangulaire.

Le sulfovinate de baryte donne naissance par double décomposition aux autres sulfovinates, comme ceux de soude ou de potasse, qui ont été employés en thérapeutique.

Le sulfovinate de baryte sert aussi à préparer l'acide libre, qu'on obtient en décomposant le sel de baryte par l'acide sulfurique en proportion strictement équivalente.

On filtre et on évapore dans le vide.

L'acide éthylsulfurique est incristallisable.

Bouilli en présence de beaucoup d'eau, il se dédouble en acide sulfurique et en alcool qui distille :

$$\underbrace{C^4H^4(S^2H^2O^8)}_{\text{Acide sulfovinique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}} + S^2H^2O^8;$$

réaction importante, qui a servi, comme on l'a vu, à la synthèse de l'alcool.

Si l'on diminue la proportion d'eau et qu'on en mette seulement un quart environ (en poids) de l'acide éthylsulfurique, la réaction donnera de l'éther ordinaire (voir plus loin).

Enfin, quand on chauffe l'acide sulfovinique seul, il se décompose aux environs de 200° en éthylène, carbures polyéthyléniques (*huile de vin pesante*), eau, acide sulfurique et sulfureux. (Voir plus haut, et aussi : Préparation de l'*éthylène*.)

**Acide iséthionique.** — Parmi les isomères de l'acide éthylsulfurique, le plus stable, avons-nous dit, c'est l'acide iséthionique, qui est aussi monobasique.

Mais il ne peut régénérer l'alcool, il résiste à l'ébullition en présence de l'eau et des alcalis étendus.

Ce n'est donc pas un éther de l'alcool. La potasse fondante le dédouble en acétylène et hydrogène d'une part, sulfate et sulfite alcalin d'autre part (M. Berthelot):

$$\underbrace{C^4H^4,KHS^2O^8}_{\text{Iséthionate de potasse.}} + 2KHO^2 = \underbrace{2(C^4H^2)}_{\text{Acétylène.}} + H^2 + S^2K^2O^6 + S^2K^2O^8 + 3(H^2O^2).$$

L'acide iséthionique est également isomère avec un acide formé aux dépens de l'aldéhyde et de l'acide sulfureux. Enfin il est le point de départ d'un certain nombre de dérivés intéressants, parmi lesquels il convient de citer la *taurine*, qui en est le dérivé amidé :

$$C^4H^4.AzA^2.HS^2O^8.$$

Dans la notation atomique, on représente l'acide iséthionique par :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH^2\text{-}SO^2\text{-}OH, \end{array}$$

et la taurine par :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}AzH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}SO^2\text{-}OH. \end{array}$$

## Éther sulfurique neutre.

Formule
- Équiv. $\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} S^2H^2O^8.$
- Atom. $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} SO^4$ ou $\begin{matrix} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{matrix} > SO^2.$

C'est principalement à ce composé qu'il convient de réserver la dénomination d'*éther sulfurique* qu'une ancienne habitude avait attribuée à l'éther ordinaire.

L'éther sulfurique neutre est surtout connu par les recherches récentes de M. Claesson et de M. Villiers.

On l'obtient :

1° En mélangeant en proportions équivalentes l'alcool, absolu et l'acide sulfurique, refroidissant à 0°, puis traitant par l'eau froide et finalement épuisant par le chloroforme. Ce dissolvant s'empare de l'éther sulfurique, qui reste comme résidu de l'évaporation (Claesson).

Ou encore par l'action de l'éther chlorosulfurique sur l'alcool (M. Claesson) :

$$\underbrace{C^4H^4(S^2HClO^6)}_{\text{Éther chlorosulfurique.}} + C^4H^6O^2 = \underbrace{(C^4H^4)^2S^2H^2O^8}_{\text{Éther sulfurique neutre.}} + HCl.$$

M. Villiers le prépare tout simplement par décantation et rectification du liquide huileux qui se sépare quand on fait un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'alcool et qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps.

On distille dans le vide, et l'on recueille ce qui passe vers 208° ; c'est l'éther sulfurique neutre.

Cet éther est liquide et incolore, son odeur est piquante.

Il bout à + 208°.

Sa densité à 19° est de 1,184.

Il est insoluble dans l'eau, qui ne l'altère que très lentement.

Il existe dans les résidus de la préparation de l'éther, en particulier dans ce qu'on appelait l'*huile douce de vin*.

Chauffé en présence de l'alcool, il fournit de l'éther ordinaire et de l'acide éthylsulfurique :

$$\underbrace{(C^4H^4)^2S^2H^2O^8}_{\text{Éther sulfurique neutre.}} + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^4H^4(S^2H^2O^8}_{\text{Acide sulfovinique.}} + \underbrace{C^4H^4(C^4H^6H^2.}_{\text{Éther ordinaire.}}$$

Cette réaction ne doit pas être perdue de vue, quand il s'agit de rendre compte de la formation de l'éther ordinaire.

On sait que l'acide iséthionique est isomère avec l'acide éthylsulfurique.

Combiné avec l'alcool, il donne naissance à un éther isomère avec l'éther sulfu-

rique neutre, ce qui porte à envisager ce dernier comme dérivé de l'acide sulfurique par l'intermédiaire de l'acide éthylsulfurique.

L'**éther iséthionique** $C^4H^4(C^4H^4.S^2H^2O^8)$, dont la découverte est due à Wetherill, s'obtient en dirigeant l'acide sulfurique anhydre en vapeur, dans l'éther ou l'alcool bien refroidi.

On ajoute le produit avec un peu d'éther ordinaire, puis on ajoute de l'eau pour séparer le liquide éthéré, lequel entraîne l'éther iséthionique.

On neutralise avec un lait de chaux, on filtre et on évapore l'éther ordinaire.

L'éther iséthionique se présente sous forme d'un liquide huileux, incolore.

Il ne peut être distillé sans décomposition.

## Éthers sulfureux.

La série des éthers sulfureux est tout à fait comparable à la série des éthers sulfuriques, ce qui est conforme aux analogies, les deux acides étant bibasiques.

On a donc :

1° Acide éthylsulfureux $C^4H^4(S^2H^2O^6)$, monobasique, et son isomère l'acide *pseudo-éthylsulfureux*, découvert avant le précédent par Lœwig et Weidmann, qui lui avaient à ce moment donné le nom d'acide éthylsulfureux.

2° Éther sulfureux neutre $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} S^2H^2O^6$.

### Acide éthylsulfureux $C^4H^4(S^2H^2O^6)$.

Il est encore peu connu. Ses réactions sont assez semblables à celles de l'acide éthylsulfurique, notamment celle des alcalis étendus qui donnent facilement de l'alcool et un sulfite (M. Warlitz) :

$$\underbrace{(C^4H^4)^2.S^2H^2O^6}_{\text{Acide éthylsulfureux.}} + KHO^2 = C^4H^6O^2 + \underbrace{S^2KHO^6}_{\text{Sulfate de potasse.}}$$

L'isomère, très stable, découvert par MM. Lœwig et Weidmann, paraît correspondre à l'acide iséthionique ; peut-être faut-il l'envisager comme dérivé de l'hydrure d'éthylène et de l'anhydride sulfureux.

On le prépare au moyen des sulfites alcalins et des éthers haloïdes (Bender), ce qui sert de réaction type pour les dérivés haloïdes mis en présence des sulfites (voy. p. 67).

On peut aussi oxyder les éthers sulfhydriques ou l'éther sulfocyanique par l'acide nitrique.

**Éther sulfureux neutre** $(C^4H^4)^2S^2H^2O^6$.

$$\text{Formule atomique}\ \begin{matrix} C^2H^5 - O \\ C^2H^5 - O \end{matrix}\Big\rangle SO$$

Il a été découvert par Ebelmen et Bouquet, en 1845.

On le prépare au moyen du protochlorure de soufre et de l'alcool.

Il bout à 150°.

Sa densité à 0° est de 1,106.

L'action ménagée des alcalis le transforme en acide éthylsulfureux.

## Éthers phosphoriques.

L'acide phosphorique forme avec l'alcool différents éthers dont l'étude est principalement due à M. Wœgeli.

1° **Éther triéthylphosphorique.** — *Éther phosphorique neutre,* ou saturé, c'est-à-dire correspondant à trois molécules d'alcool $(C^4H^4)^3Ph.H^3O^8$.

2° **Éther diéthylphosphorique,** $(C^4H^4)^2PhH^3O^8$, qui est en même temps acide monobasique.

3° **Éther éthylphosphorique,** $C^4H^4.PhH^3O^8$, en même temps acide bibasique.

Ces diverses formations découlent naturellement de la fonction tribasique de l'acide phosphorique.

L'éther triéthylphosphorique est un liquide soluble dans l'eau et dans l'éther (Wœgeli).

M. de Clermont le prépare au moyen du phosphate d'argent et de l'éther iodhydrique.

La formule atomique est $(C^2H^5.O^3).PO$.

On obtient l'*acide diéthylphosphorique* quand on met l'acide phosphorique vitreux en présence de l'alcool absolu en vapeurs à la température ordinaire (Wœgeli).

Formule atomique $(C^2H^5.O)PO - OH$.

L'éther éthylphosphorique se prépare en chauffant à 80° l'acide phosphorique vitreux avec de l'alcool à 95° centésimaux (Lassaigne).

Notation atomique $C^2H^5.O - PO - (OH)^2$.

Il existe en outre les éthers correspondants de l'acide arsénique.

## Éther phosphoreux.

Formule $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} & (C^4H^4)^3PhH^3O^6 \\ \text{Atom.} & (\text{Ɠ}^2H^5.O)^3Ph. \end{array} \right.$

Quand on traite l'alcoolate de soude, dissous dans l'éther, par du protochlorure de phosphore que l'on ajoute avec précaution, on obtient de l'éther phosphoreux (M. Railton).

*Propriétés.* — C'est un corps qui bout à 191°.
Sa densité à 15° est de 1,075.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

M. Wurtz a décrit en outre un *acide éthylphosphoreux* $C^4H^4.PhH^3O^6$, décomposable lentement par l'eau en alcool et acide phosphoreux.
Les sels de cet acide ne cristallisent pas, excepté celui de plomb.

## Éther borique.

Formule $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} & (C^4H^4)^3BO^3,3(HO) \\ \text{Atom.} & (\text{Ɠ}^2H^5O)^3B. \end{array} \right.$

Il a été préparé pour la première fois par Ebelmen et Bouquet, en 1846.
On l'obtient quand on dirige des vapeurs de chlorure de bore $BCl^3$ dans de l'alcool absolu, maintenu à basse température.
On peut encore distiller un mélange de borax et d'éthylsulfate de potasse (MM. Ebelmen et Bouquet).
Enfin, chaque fois qu'un composé borique est mis en présence de l'alcool et de l'acide sulfurique, il se produit des quantités variables d'éther borique que l'on peut mettre en évidence en allumant l'alcool. La flamme est alors colorée en vert.

*Propriétés.* — Cet éther est liquide, incolore.
Il bout à + 119°.
Sa densité à 0° est de 0,885.
Il est soluble dans l'eau, mais il ne tarde pas à se décomposer avec formation d'acide borique.

En dehors de cet éther borique neutre, il existe encore d'autres éthers de l'acide borique contenant moins d'alcool que le précédent, leur composition n'est pas suffisamment établie pour que nous donnions ici des formules pour les représenter.

## Éther silicique.

Formule { Équiv. $(C^4H^4)^4(SiH^4O^8)$.
Atom. $(C^2H^5O)^4Si$.

Il a été découvert par Ebelmen en 1844, en même temps que plusieurs autres dérivés éthérés de l'acide silicique.

On le prépare en ajoutant de l'alcool goutte à goutte dans du chlorure de silicium refroidi, jusqu'à ce que l'alcool soit en excès. On distille en recueillant ce qui passe de 165° à 168° :

$$SiCl^4 + 4(C^4H^6O^2) = 4(HCl) + (C^4H^4)^4.SiH^4O^8.$$

*Propriétés.* — L'éther silicique est incolore et d'odeur agréable.

Il bout à 166°.

La densité à 0° est de 0,967.

Soluble dans l'alcool et l'éther, il est insoluble dans l'eau, qui pourtant le décompose à la longue en alcool et acide silicique hydraté.

Quand la quantité d'eau est très faible, et renouvelée pendant un laps de temps considérable, le résultat de cette lente décomposition offre l'aspect de l'hydrophane. C'est ainsi qu'il en est quand on conserve l'éther silicique dans des vases mal bouchés.

L'éther silicique chauffé avec du chlorure de silicium, se combine à lui pour donner différents chlorures éthylsiliciques, sortes d'éthers mixtes qui donnent par double décomposition des éthers siliciques mixtes, quand on les fait réagir sur d'autres alcools.

Avec les deux alcools éthylique et méthylique on a eu ainsi :

L'**éther diéthyldiméthylsilicique** $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\(C^2H^2)^2\end{matrix}\right\}SiO^4,4HO$

L'**éther triéthylméthylsilicique** $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^3\\(C^2H^2)\end{matrix}\right\}SiO^4,4HO$

L'**éther éthyltriméthylsilicique** $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)\\(C^2H^2)^3\end{matrix}\right\}SiO^4,4HO$

## Éthers carboniques.

L'acide carbonique est bibasique ; ses éthers pourraient donc trouver place à côté des éthers sulfuriques ou sulfureux.

Mais, d'autre part, l'acide carbonique peut être considéré soit comme acide mi-

néral, soit comme acide organique ; c'est à ce titre que nous plaçons ici les éthers carboniques.

Ils constituent en quelque sorte un groupe de transition.

L'acide carbonique hydraté, dont la formule est $C^2H^2O^6$, donne naissance :

1° A un *éther carbonique neutre* $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^2H^2O^6$ ;

2° A un *éther carbonique acide* $C^4H^4(C^2H^2O^6)$ ou *acide éthylcarbonique* qui est un acide monobasique.

Ce dernier n'a pas été isolé, mais son sel de potasse s'obtient en saturant d'acide carbonique une solution alcoolique de potasse récemment fondue.

## Éther carbonique neutre.

$$\text{Formule}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} & (C^4H^4)^2C^2H^2O^6.\\ \text{Atom.} & \begin{matrix}C^2H^5O\\C^2H^5O\end{matrix}\Big> CO.\end{array}\right.$$

On peut l'obtenir au moyen de l'éther iodhydrique et du carbonate d'argent.

M. Lœwig fait agir les métaux alcalins ou l'éthylate de soude sur l'éther oxalique. On opère environ à 80°. Il se dégage en même temps de l'oxyde de carbone.

*Propriétés.* — Liquide incolore, à odeur assez agréable. Il bout à + 126°.

A 0° sa densité est à peu de chose près celle de l'eau, mais comme il se dilate plus vite, sa densité à la température de 20° est de 0,978.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

*Réactions.* — Les réactions de cet éther sont très importantes.

Les alcalis en solution, potasse ou soude, le saponifient à la manière ordinaire.

L'ammoniaque, au contraire, chauffée à 100° avec de l'éther carbonique, fournit de l'urée (Natanson) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^2H^2O^6}_{\text{Ether carbonique.}} + 2AzH^3 = 2(C^4H^6O^2) + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}$$

L'urée, ou amide carbonique, est un corps extrêmement intéressant à tous égards. Son étude trouvera place à côté des autres amides.

Au lieu de chauffer si l'on opère à la température ordinaire, l'ammoniaque donnera, à la place de l'urée, l'*éther carbamique* ou *uréthane* $C^4H^4(C^2AzH^3O^4)$ (M. Dumas).

Cet éther amidé diffère par $H^2O^2$ de l'*éther cyanique* $C^4H^4(C^2AzHO^2)$, composé important, découvert par M. Cloez au moyen du chlorure de cyanogène réagissant sur l'alcool isodé. Cet éther porte quelquefois le nom de *cyanétholine*.

Son isomère, l'*éthylcarbimide*, découvert par M. Wurtz, s'obtient en distillant au bain d'huile un mélange de deux parties d'éthylsulfate de potasse et d'une partie

de cyanate de potasse sec et récemment préparé. Il se forme simultanément un polymère solide. On sait que ce corps a été pour M. Wurtz le point de départ d'une série de découvertes des plus remarquables, à commencer par l'*éthylurée*, la *diéthylurée* et l'*éthylamine*.

Ces urées, ou ammoniaques composées, seront étudiées avec les développements nécessaires à côté des composés analogues.

Il suffit d'établir ici leurs relations avec l'alcool.

## IV. — ÉTHERS DES ACIDES ORGANIQUES PROPREMENT DITS.

Les éthers des acides organiques constituent un groupe plus homogène que celui des éthers des acides minéraux. Leurs propriétés diffèrent peu de l'un à l'autre, et, aux constantes physiques près, les éthers formés par les acides d'une même série sont tout à fait semblables.

Les généralités précédemment données à propos de l'éthérification n'auront donc besoin ici que de quelques compléments empruntés aux principaux types seulement.

### Éther formique.

Formule { Équiv. $C^4H^4(C^2H^2O^4)$
Atom. $C^2H^5O—COH$.

L'éther formique a été découvert par le chimiste suédois Arvidson en 1777.

Il se prépare en distillant du formiate de soude sec, 7 parties, avec un mélange d'alcool, 6 parties, et acide sulfurique, 10 parties.

*Propriétés.* — C'est un liquide incolore, qui présente à peu près l'odeur du rhum.

Il bout à $+ 55^0$.

Sa densité à $0^0$ est de 0,935.

Il se dissout dans 9 parties d'eau à $18^0$.

Il se saponifie rapidement sous l'influence des alcalis.

On lui connaît plusieurs isomères.

Sans parler de l'éther méthylacétique, qui se forme aux dépens de l'alcool méthylique $C^2H^2(C^4H^4O^4)$, on peut citer l'acide propionique, dérivé du propionitrile, ou pseudo-éther cyanhydrique, lequel se prépare, comme on sait, au moyen de l'alcool ordinaire.

L'acide propionique, bien entendu, est incapable de se saponifier sous l'influence de l'eau ou des alcalis, pour régénérer l'alcool et l'acide cyanhydrique ou formique. Ces réactions ont été décrites précédemment. Mais il existe un autre composé formé au moyen de l'alcool et de l'acide formique et qui diffère de l'éther formique. C'est l'*acide éthylformique* de M. Berthelot, qui l'a obtenu en faisant absorber l'oxyde de carbone dans une solution alcoolique de baryte anhydre.

L'éthylformiate de baryte est cristallisé ; sa formule est :

$$C^2O^2(C^4H^5BaO^2).$$

Mis en présence de l'eau, il se dédouble en alcool et formiate de baryte,

$$C^2O^2(C^4H^5BaO^2) + H^2O^2 = C^2HBaO^4 + C^4H^6O^2.$$

On obtient encore les éthylformiates en faisant réagir les métaux alcalins sur l'éther formique.

## Éther acétique.

Formule { Équiv. $C^4H^4(C^4H^4O^4)$
{ Atom. $C^2H^5O.C^2H^3O$.

La découverte de l'éther acétique remonte à 1759, époque à laquelle il a été obtenu et étudié par Lauraguais.

On le prépare au moyen de l'acétate de soude desséché, que l'on traite par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. On laisse en contact pendant 24 heures, puis on distille tant qu'il passe de l'éther.

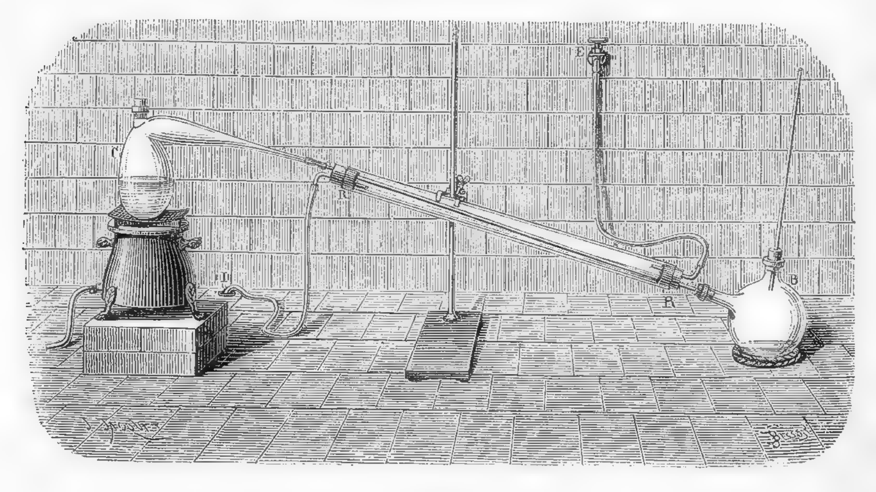



Fig. 16.

On agite ensuite avec une solution saturée de chlorure de calcium, auquel on ajoute, s'il est besoin, un peu de chaux éteinte. On se débarrasse ainsi de l'alcool et de l'acide libres. On verse alors le produit dans une cornue où l'on a mis un peu de chlorure de calcium fondu, et l'on procède à la rectification.

*Propriétés.* — L'éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur agréable. Il bout à + 47°, c'est-à-dire presque à la même température que l'alcool.

Sa densité à 0° est de 0,910.

Il se dissout dans l'eau, qui en prend environ le onzième de son poids, mais l'éther acétique dissout difficilement l'eau elle-même, à moins qu'il ne contienne de l'alcool. Au contraire il se mêle en toute proportion avec l'alcool et avec l'éther.

Les solutions aqueuses d'éther acétique sont séparées par addition de chlorure de calcium, et cependant l'éther acétique sec mis en présence du chlorure de calcium forme avec lui une combinaison cristallisée qui est susceptible de se dédoubler vers 100°, c'est-à-dire par distillation à basse température.

Ces diverses particularités sont mises à profit pour la préparation de l'éther.

## Éther butyrique.

Formule { Équiv. $C^4H^4(C^8H^8O^4)$
Atom. $C^2H^5O - C^4H^7O$.

L'éther butyrique a été découvert par Pelouze et Gelis.

Il se forme avec facilité. Il suffit de mettre en présence l'acide butyrique et l'alcool avec un peu d'acide sulfurique. On distille, on lave au carbonate de soude, on sèche sur le chlorure de calcium et on rectifie à point fixe.

*Propriétés.* — C'est un liquide qui bout à + 119°. Son odeur rappelle celle de l'ananas.

Sa densité à 0° est de 0,902.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'a souvent employé pour aromatiser les bonbons et les gelées des confiseurs. Son odeur agréable, tant qu'il n'est pas saponifié, ne tarde pas à se mêler à celle de l'acide butyrique, dès qu'il y a un peu d'humidité en présence.

## Éther valérianique.

Formule { Équiv. $C^4H^4(C^{10}H^{10}O^4)$
Atom. $C^2H^5.O - C^5H^9O$.

Liquide bouillant à + 133°.

Densité à 0° : 0,886.

Cet éther est celui de l'acide ordinaire, mais on connaît deux isomères de cet acide, l'*acide normal* et l'*acide pivalinique* ou *triméthylacétique*. Ces deux acides donnent naissance à deux éthers que l'on distingue du précédent par leurs produits de dédoublement, et aussi par leurs points d'ébullition.

L'éther de l'acide normal bout à + 144°,6.

Celui de l'acide pivalinique bout à + 118°,6.

## Éthers des acides gras proprement dits.

Arrivons de suite aux éthers des acides gras proprement dits, que nous réunirons en un seul groupe.

Les éthers des acides gras, à équivalents élevés, se préparent au moyen d'acides auxiliaires, tels que l'acide chlorhydrique pour la préparation de l'éther stéarique (Lassaigne), procédé qui s'applique, du reste, à la préparation de la plupart des éthers à acides organiques dont nous aurons à parler maintenant.

On dirige le gaz dans une solution alcoolique de l'acide à éthérifier. A mesure que l'équivalent s'élève, le point de fusion de l'éther formé suit également une marche ascendante.

| | | | Point de fusion. |
|---|---|---|---|
| **Éther** | **laurique** | $C^4H^4(C^{24}H^{24}O^4)$ | $-10^0$ |
| — | **margarique** | $C^4H^4(C^{32}H^{32}H^4)$ | $+24^0$ |
| — | **stéarique** | $C^4H^4(C^{34}H^{34}O^4)$ | $+33^0$ |
| — | **arachique** | $C^4H^4(C^{40}H^{40}O^4)$ | $+50^0$ |
| — | **cérotique** | $C^4H^4(C^{54}H^{54}O^4)$ | $+60^0$ |

## Éther benzoïque.

Formule { Équiv. $C^4H^4(C^{14}H^6O^4)$
Atom. $C^2H^5,O - C^7H^5O$.

Découvert par Scheele.
Liquide huileux, à odeur très persistante.
Insoluble dans l'eau.
Il bout à $+213^0$.
Sa densité à $0^0$ est : 1,066.

## Éther cinnamique.

Formule { Équiv. $C^4H^4(C^{18}H^8O^4)$
Atom. $C^2H^5,O - C^9H^7O$.

Il se rapproche beaucoup par ses propriétés de l'éther benzoïque.
Il bout à $+267^0$.

## Éthers oxaliques.

Il y en a deux, conformément à la nature bibasique de l'acide oxalique.

1° L'*éther oxalique neutre* $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^4H^2O^8$.

2° L'*éther oxalique acide* $C^4H^4(C^4H^2O^8)$, acide monobasique désigné parfois sous le nom d'acide éthyloxalique, ou *oxalovinique*.

Cet éther acide a été peu étudié eu égard à la facilité avec laquelle il se décompose quand on cherche à l'isoler, mais on prépare assez facilement l'*éthyloxalate de potasse*, qui cristallise sous forme de paillettes quand on traite l'éther oxalique neutre par une solution alcoolique de potasse, l'éther et la potasse étant à équivalents égaux (Mitscherlich) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^4H^2O^8}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{KHO^2}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4HKO^8)}_{\text{Éthyloxalate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

## Éther oxalique neutre.

$$\text{Formule}\left\{\begin{matrix}\text{Équiv.} & \left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^4H^2O^8 & \\ \text{Atom.} & \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right> C^2O^4 \text{ ou } & \begin{matrix}CO-O-C^2H^5\\|\\CO-O-C^2H^5.\end{matrix}\end{matrix}\right.$$

Il a été découvert par Bergmann.

On le prépare en faisant réagir l'alcool concentré sur l'acide oxalique desséché aussi complètement que possible, et recohobant au besoin une ou deux fois.

On peut aussi recourir, comme auxiliaire, soit à l'acide sulfurique, soit à l'acide chlorhydrique. Dans le premier cas, on traite une partie de sel d'oseille par un mélange de deux parties d'acide sulfurique concentré et d'une partie d'alcool.

Ce procédé est d'une exécution rapide, mais le rendement n'équivaut à celui du premier procédé, ni comme quantité, ni comme qualité.

M. Kékulé conseille de faire une dissolution d'acide oxalique desséché, dans l'alcool absolu en prenant deux parties d'alcool pour une d'acide et de saturer le tout de gaz chlorhydrique.

En tout cas, on sépare l'éther au moyen de l'eau. On l'agite avec une solution de carbonate de soude, puis avec du chlorure de calcium, en évitant de prolonger le contact avec ce dernier sel.

On décante et on rectifie à point fixe sur la litharge.

*Propriétés.* — L'éther oxalique est liquide, incolore, d'une odeur assez agréable. Il bout à + 186°.

La densité à 0° est de 1,102.

Il est à peine soluble dans l'eau, qui l'altère et le décompose assez rapidement.

L'éther oxalique est attaqué par la potasse aqueuse et rapidement saponifié :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^4H^2O^8 + 2KHO^2 = 2(C^4H^6O^2) + C^4K^2O^8.$$

On a vu plus haut l'action de la potasse alcoolique en quantité équimoléculaire.

L'ammoniaque en solution aqueuse décompose immédiatement l'éther oxalique avec production d'*oxamide* insoluble qui se précipite (Bauhof) :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^4H^4O^8 + 2AzH^3 = 2(C^4H^6O^2) + \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}}$$

En solution alcoolique, l'ammoniaque donne l'éther de l'*acide oxamique* ou *oxaméthane* (M. Dumas), $C^4H^3AzO^6$,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^4H^2O^8 + AzH^3 = \underbrace{C^4H^4(C^4H^3AzO^6)}_{\text{Ether éthyloxamique.}} + C^4H^6O^2$$

---

Citons maintenant quelques types d'éthers neutres, dérivés d'acides organiques polybasiques, à fonction simple ou complexe. Le procédé de préparation est toujours le même : l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide (M. Demondésir).

## Éther succinique neutre.

$$\text{Formule}\left\{\begin{array}{ll} \text{Équiv.} & \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^8H^6O^8 \\ \text{Atom.} & C^2H^4 \begin{matrix} \diagup CO - O - C^2H^5 \\ \diagdown CO - O - C^2H^5 \end{matrix} \end{array}\right.$$

On l'obtient en dégageant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide succinique.

Il bout à 217°.

Sa densité à 0° est de 1,072.

### Éther malique neutre.

$$\text{Formule}\begin{cases}\text{Équiv.} & \left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^8H^6O^{10}\\ \text{Atom.} & C^2H^3OH\begin{matrix}\diagup CO-O-C^2H^5\\ \diagdown CO-O-C^2H^5.\end{matrix}\end{cases}$$

Se prépare comme le précédent.
On ne peut guère le distiller sans décomposition.

### Éther tartrique neutre.

$$(C^4H^4)^2C^8H^6O^{12}.$$

Liquide volatil, se mêlant à l'eau, mais qui ne peut distiller sans décomposition.

### Éther citrique neutre.

$$(C^4H^4)^3C^{12}H^8O^{14}.$$

Liquide huileux, bouillant à + 283° sans se décomposer.

V. — ÉTHERS MIXTES.

Parmi les éthers formés par l'union des alcools avec l'alcool éthylique, nous nous bornerons à un seul exemple, celui de l'éther ordinaire, dont la formation a fourni matière à tant de controverses. C'est à ce propos aussi que la notion d'éther mixte a été introduite dans la science.

### Éther ordinaire.

$$\text{Formule}\begin{cases}\text{Équiv.} & C^4H^4(C^4H^6O^2)\\ \text{Atom.} & C^2H^5-OC^2H^5.\end{cases}$$

Syn. : *Éther sulfurique* (terme impropre). — *Éther simple.* — *Éther éthyléthylique.* — *Oxyde d'éthyle.*

C'est le type des éthers mixtes, et c'est au courant de son étude chimique qu'on a établi la théorie générale de cette importante classe d'éthers.

L'éther ordinaire est connu depuis des siècles. On en fait remonter la découverte jusqu'à Valérius Cordus, en 1540. Il est certain que cet auteur l'a décrit à cette époque sous le nom d'*huile douce de vin* (oleum vini dulce). Mais il n'est pas absolument prouvé que ce corps n'ait pas été connu avant lui par d'autres observateurs. L'importance théorique de ce composé est si grande que, depuis sa découverte jusqu'à nos jours, nombre de savants illustres, comme Scheele, Vauquelin, Gay-Lussac, Dumas, Boullay, Liebig, puis M. Williamson et d'autres encore, n'ont cessé de l'étudier à différents points de vue.

A l'époque où la chimie sortait à peine de la période des alchimistes, Vauquelin et Fourcroy ont étudié la transformation de l'alcool en éther au moyen de l'acide sulfurique. Ils ont attribué cette formation à l'action déshydratante de l'acide, bien qu'ils eussent reconnu que l'éther et la vapeur d'eau se trouvaient simultanément mis en liberté. Peu de temps après, Gay-Lussac et de Saussure firent voir, par des analyses d'une exactitude remarquable, que l'alcool diffère de l'éther par les éléments de l'eau ; ce qu'ils formulèrent ainsi :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^5O - HO.$$

Ces déterminations paraissaient donner aux idées ci-dessus énoncées de Vauquelin et Fourcroy, un appui décisif.

Pourtant, certains savants, frappés de la coexistence simultanée de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'éther, cherchaient ailleurs une explication du phénomène. C'est alors qu'on attribua cette production de l'éther à une action de présence, ce qui revenait à la classer parmi les réactions dont la cause était inconnue.

On eût pu dire que c'était là un premier progrès, si ce n'est qu'à cette époque la *force catalytique* était encore admise comme quelque chose de scientifique.

Liebig, cependant, avait reconnu que l'acide sulfovinique joue un rôle considérable dans la production de l'éther, puisque, suivant lui, cet acide se détruit en donnant de l'acide sulfurique, de l'eau et de l'éther. La présence de l'alcool avait échappé à cet éminent observateur. Et comme Graham, partisan convaincu de l'action catalytique, démontra peu de temps après que l'acide sulfovinique chauffé à 140° ne saurait fournir d'éther, on abandonna la voie où Liebig avait cherché à entraîner après lui les savants de cette époque.

C'est à M. Williamson qu'est due, en définitive, l'explication de cet ensemble de faits en apparence inconciliables.

Il établit d'abord, et d'une manière indiscutable, que le produit provient de deux molécules différentes d'alcool. Découverte qui entraînait implicitement celle de la classe des éthers mixtes.

La formule de l'éther n'est donc pas $C^4H^5O$ comme l'écrivaient les anciens chimistes, mais bien $C^8H^{10}O^2$ ou $C^4H^4(C^4H^6O^2)$, ce que les densités de vapeur auraient dû faire admettre déjà antérieurement, puisque $C^4H^5O$ répond à deux volumes de vapeur, et non à quatre comme tous les autres composés organiques.

Mais voici quelques-unes des preuves expérimentales apportées par M. Williamson à l'appui de sa manière de voir.

Au lieu de partir de l'acide éthylsulfurique $C^4H^4(S^2H^2O^8)$, il a d'abord préparé de l'acide amylsulfurique, $C^{10}H^{10}(S^2H^2O^8)$, au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool amylique. Puis, substituant dans la préparation classique de l'éther cet acide

amylsulfurique à l'acide éthylsulfurique, il le traite par des additions répétées d'alcool ordinaire, et recueille ce qui passe à la distillation. En examinant ce qui distille, il reconnut qu'il passe d'abord un éther dont la composition centésimale répond à $C^{14}H^{16}O^2$ ou $C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2)$. C'est l'éther amyléthylique.

En dernier lieu, on obtient l'éther ordinaire, $C^8H^{10}O^2$ ou $C^4H^4(C^4H^6O^2)$.

A ce moment, si l'on examine le résidu qui reste dans la cornue, on n'y trouve plus que de l'acide éthylsulfurique.

Les équations suivantes traduisent ces trois phases capitales de la réaction :

$$1^\circ\ \underbrace{C^{10}H^{10}(S^2H^2O^8)}_{\text{Acide amylsulfurique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{1re molécule d'alcool.}} = \underbrace{C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2)}_{\text{Éther amyléthylique.}} + S^2H^2O^8$$

$$2^\circ\ S^2H^2O^8 + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{2e molécule d'alcool.}} = \underbrace{C^4H^4(S^2H^2O^8)}_{\text{Acide éthylsulfurique.}} + \underbrace{H^2O^2}_{\text{Eau.}}$$

$$3^\circ\ \underbrace{C^4H^4(S^2H^2O^8)}_{\text{Acide éthylsulfurique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{3e molécule d'alcool.}} = S^2H^2O^8 + \underbrace{C^4H^4(C^4H^6O^2)}_{\text{Éther ordinaire.}}$$

On voit, en même temps, comment une même quantité d'acide sulfurique éthérifie, théoriquement du moins, une quantité d'alcool illimitée.

Au lieu de l'alcool amylique, si l'on prend l'alcool méthylique, on arrive à des résultats tout semblables.

La production de l'éther ordinaire n'est donc qu'un cas particulier de la formation générale des éthers mixtes, c'est-à-dire constitués aux dépens de deux molécules d'alcools mono-atomiques.

Ce n'est pas tout, car M. Williamson a montré d'une manière autre, mais tout aussi probante, que deux molécules d'alcool contribuent à faire l'éther.

Pour cela il mit en présence, molécule à molécule, l'éther iodhydrique et l'éthylate de soude,

$$C^4H^4\,(HI) + C^4H^5NaO^2 = NaI + C^4H^4\,(C^4H^6O^2).$$

Le produit est de l'éther ordinaire et de l'iodure alcalin.

Cette expérience exclut d'une manière absolue l'hypothèse de la déshydratation d'une molécule unique d'alcool, pour donner de l'éther.

La question, désormais, était placée sur son véritable terrain, sinon définitivement tranchée, et encore faut-il dire que les expériences des savants qui sont venus depuis n'ont pas infirmé, mais plutôt développé et appuyé les idées de M. Williamson.

La base de la théorie de Williamson, en effet, c'est la série de transformations successives qui met en présence les différentes molécules d'alcool opposées chimiquement les unes aux autres, que ce soit par double décomposition, ou par formations exothermiques, déterminées en vertu du principe du travail maximum.

Aussi peut-on rendre compte, sans sortir de cette donnée, des expériences de M. Alvaro Reynoso, qui a montré notamment qu'une quantité relativement faible d'acide chlorhydrique, chauffé à 100°-200° avec de l'alcool, donne naissance à une forte proportion d'éther ordinaire et d'eau. Tandis qu'à 100°, l'alcool traité par un

excès de ce même acide chlorhydrique, ne fournit pour ainsi dire que de l'éther chlorhydrique.

Dans le premier cas, la quantité d'eau mise en liberté est telle qu'il n'est plus possible de penser à admettre une déshydratation quelconque, provoquée par l'acide qui se trouve dilué bien au delà de ce que pourrait exiger son affinité pour l'eau, tandis que l'action successive de l'alcool sur des quantités incessamment renouvelées d'éther haloïde donne naissance à l'éther mixte.

Si l'acide devient prépondérant, il n'y a plus assez d'alcool pour provoquer l'action secondaire qui fournirait de l'éther ordinaire, et la réaction demeure limitée à la première phase.

Il n'est pas besoin de faire remarquer que, si l'on opère en vase clos, le système tend vers un équilibre unique, déterminé par les quantités de générateurs mis en présence.

Si au contraire, par suite de volatilisation, l'un ou plusieurs des produits s'éliminent du champ de la réaction, il est facile de comprendre qu'il s'établira, à une température déterminée, un départ en quelque sorte indéfini du composé volatil, lequel se reproduit incessamment, si l'on a soin d'introduire d'une manière continue les éléments indispensables.

C'est le cas de la préparation de l'éther ordinaire telle qu'elle a été formulée par P. Boullay.

Ce que nous venons de dire, à propos de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, s'applique évidemment aux acides phosphorique et arsénique, ainsi qu'à d'autres composés haloïdes, comme le chlorure de zinc et divers chlorures métalliques (Kuhlmann), le fluorure de bore, le chlorure de calcium ou de strontium, le chlorhydrate d'ammoniaque vers 400° (M. Berthelot), etc.

D'autre part, nous avons eu occasion déjà de voir que la potasse alcoolique, agissant sur les éthers haloïdes, fournir de l'éther ordinaire, formé aux dépens du dissolvant lui-même, réaction semblable au fond à celle de M. Williamson citée plus haut. Il n'est même pas indispensable que la potasse soit dissoute dans l'alcool, une solution aqueuse de cet alcali, agissant lentement, à 120°, sur l'éther bromhydrique, provoque également la formation de l'éther ordinaire, ainsi que l'a observé M. Berthelot.

Et ce même savant a montré que l'éther nitrique, traité par la potasse aqueuse concentrée, fournit de l'éther ordinaire, tandis que, si la potasse est étendue, l'éther est saponifié en alcool et nitrate de potasse.

La circonstance dominante paraît être ici la formation d'une petite quantité d'alcoolate alcalin, grâce à laquelle l'éther mixte prend naissance.

**Préparation.** — Pour éthérifier l'alcool, on se sert généralement de l'acide sulfurique, en se conformant aux indications données à l'origine par MM. Dumas et Boullay.

On mélange, dans un grand ballon, 7 parties d'alcool avec 10 parties d'acide sulfurique concentré, et on chauffe vers 140° environ. Quand on approche de cette température, on fait tomber dans le ballon un mince filet d'alcool à 95°, débité par un flacon de Mariotte, en s'arrangeant de manière à maintenir sensiblement la même température.

Il passe de l'eau et de l'éther, que l'on condense dans un refrigérant bien refroidi. Pratiquement l'acide éthérifie 25 ou 30 fois son poids d'alcool, et le liquide contenu dans le ballon finit par noircir, en même temps qu'il se produit de l'acide sulfureux.

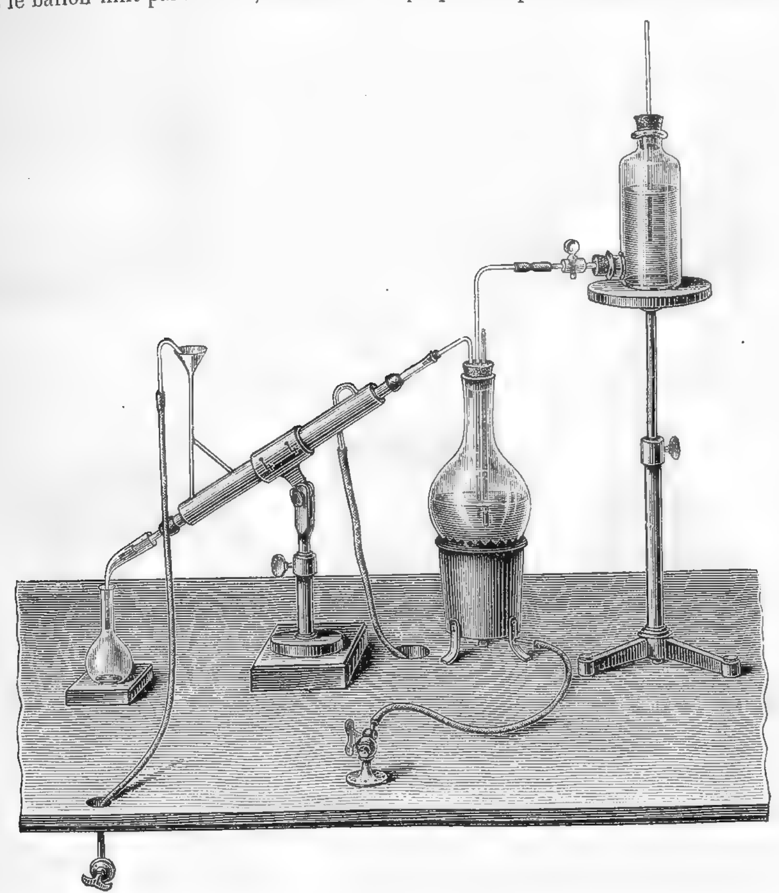


Fig. 17.
Préparation de l'éther ordinaire.

On agite le produit distillé avec son volume d'eau, qui dissout l'alcool, l'acide sulfureux, etc., on décante l'éther, on le neutralise par un lait de chaux distillé au bain-marie et l'on rectifie au besoin sur du sodium.

L'appareil qu'on vient de décrire est un appareil de cours, destiné à la démonstration. Dans l'industrie, qui prépare maintenant de grandes quantités d'éther, le principe de la réaction est toujours le même, mais l'appareil est modifié de la manière suivante. Le ballon est remplacé par un vase de plomb VTV′ dans lequel plonge un thermomètre T destiné à donner la température. La chaleur est fournie par un serpentin VV′ traversé par un courant de vapeur. Par la tubulure latérale munie d'un entonnoir on verse l'acide sulfurique, et l'alcool vient du réservoir B par l'intermédiaire d'un tube enroulé sur lui-même, ce qui produit une fermeture hydraulique.

L'éther formé passe d'abord dans un premier récipient L où se condensent les parties peu volatiles. Les vapeurs éthérées se liquéfient ensuite dans un réfrigérant plus vaste, où elles traversent une couche de chaux hydratée. Les dernières portions

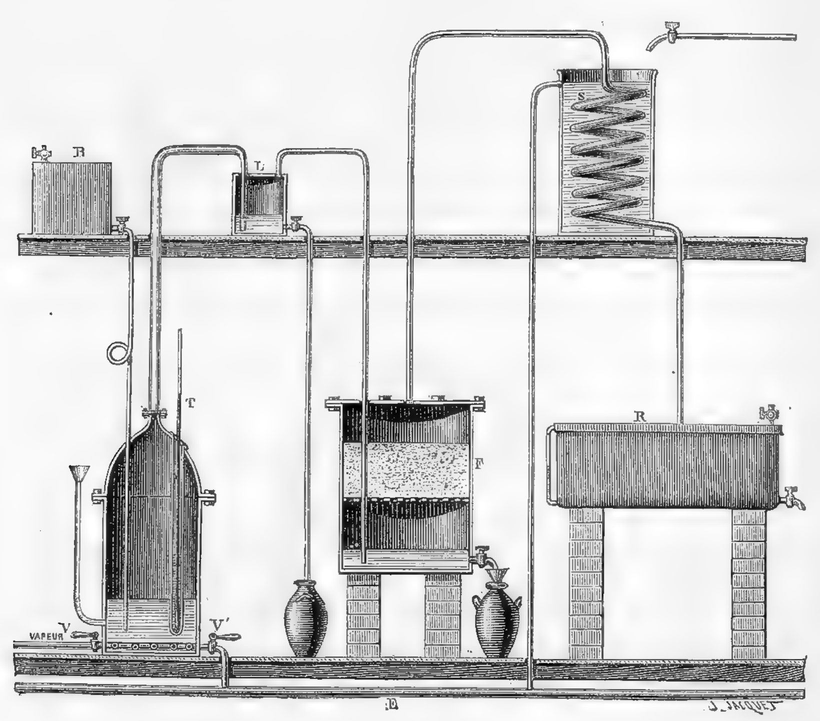



Fig. 18.
Préparation industrielle de l'éther.

sont condensées dans un serpentin S, soigneusement refroidi, lequel communique avec le réservoir clos R.

On rectifie dans une sorte d'appareil à colonne.

**Propriétés.** — C'est un liquide mobile, très volatil, et d'une réfringence marquée. Sa saveur et son odeur sont caractéristiques.

Il bout à + 35° et cristallise à — 31° en lamelles brillantes.

Sa densité à 0° est de 0,736. Sa dilatation est considérable. Il brûle avec une flamme éclairante et même un peu fuligineuse.

L'éther dissout environ le soixantième de son volume d'eau, et se dissout dans dix parties de ce liquide. Il se mêle en toute proportion avec l'alcool.

On peut reconnaître la présence de l'eau dans l'éther au moyen du phénate de potassium, insoluble dans l'éther anhydre, mais qui se dissout dès qu'il rencontre un peu d'eau (M. Romei).

Le sulfure de carbone peut servir au même usage, la solution doit rester complètement limpide.

L'éther dissout l'iode, le brome, les chlorures, bromures métalliques qu'il peut

même, dans bien des cas, enlever par agitation à leur solution aqueuse. C'est un dissolvant très employé pour les matières grasses, les carbures, les résines, etc. A ce titre il est fréquemment employé pour l'analyse immédiate des composés organiques.

Mêlé d'un peu d'alcool, tel qu'on le rencontre dans le commerce, il dissout certains corps, comme le tanin qui est insoluble dans l'éther pur.

Il jouit également de propriétés anesthésiques marquées.

L'une des propriétés les plus saillantes de l'éther, c'est sa volatilité et l'inflammabilité de sa vapeur. Cette vapeur, remarquable par sa densité considérable, constitue en présence de l'air un mélange très inflammable, ou même qui détone avec violence, suivant la proportion d'air qui se trouve mêlée à l'éther. De là nombre d'accidents redoutables, parfois même mortels, contre lesquels la prudence la plus rigoureuse peut à peine mettre en garde les opérateurs.

La vapeur d'éther est absorbée peu à peu par la paraffine (Liebermann).

**Réactions.** — Sous l'influence de la chaleur, l'éther ne commence à se décomposer que vers 450° seulement. Au rouge vif, il fournit les mêmes produits de décomposition que la vapeur d'alcool. Il y a notamment beaucoup d'acétylène.

L'acide iodhydrique concentré, chauffé à 288° avec de l'éther, le change en hydrure d'éthylène,

$$C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2H^2 = 2(C^4H^6) + H^2O^2.$$

L'oxygène en léger excès brûle la vapeur d'éther avec détonation violente. Le résultat de l'opération est de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau.

La vapeur d'éther, brûlée dans une éprouvette au contact de l'air, fournit en notable proportion de l'acétylène.

L'ozone s'unit à froid avec l'éther, et le liquide, mis en contact avec l'eau, fournit de l'eau oxygénée. Et l'éther, ainsi entamé par l'oxydation, devient susceptible d'oxyder les composés voisins, à la manière de l'essence de térébenthine.

La mousse de platine, ou même le platine ordinaire, favorisent l'oxydation de l'éther. C'est ainsi que la *lampe sans flamme* réussit plus facilement avec de l'éther ou de l'alcool éthéré qu'avec l'alcool seul.

L'éther se dissout dans la solution d'acide chlorhydrique, avec échauffement et contraction. La proportion dissoute est d'autant plus forte que la température est plus basse et la solution chlorhydrique plus concentrée.

Cent volumes d'acide chlorhydrique (à 38,5 %) dissolvent à la température de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| — 16° | 185 | volumes d'éther | |
| 0° | 177,5 | — | |
| + 16° | 162,5 | — | (M. Napier.) |

Ces faits sont à rapprocher de la combinaison d'éther méthylique et d'acide chlorhydrique, signalée par M. Friedel (voy. p. 15).

Comme les autres éthers mixtes en général, l'éther ordinaire résiste à la saponification par l'eau et les alcalis étendus.

Les acides concentrés les séparent en leurs alcools générateurs, lesquels se retrouvent, pour la plupart, engagés à l'état d'éthers.

En résumé, les réactions de ce produit reviennent à celles des deux molécules d'alcool, préalablement séparées.

L'éther se combine avec nombre de chlorures et de bromures métalliques et donne des composés cristallisés, par exemple avec les chlorures de bismuth, d'étain, d'antimoine, etc.

L'action du chlore sur l'éther est particulièrement remarquable ; son étude est due principalement aux travaux de M. Malaguti. Elle a été, depuis, complétée par les travaux de MM. Wurtz et Frapoli, Abeljanz, Lieben, Henry, etc.

Ce sont surtout des produits de substitution.

L'action est très violente et il convient de refroidir avec soin.

On peut isoler de la sorte :

L'éther bichloré $C^8H^8Cl^2O^2$,
L'éther quadrichloré $C^8H^6Cl^4O^2$,
L'éther perchloré $C^8Cl^{10}O^2$.

Ce dernier corps cristallise en octaèdres fusibles à $+69°$.

La chaleur le dédouble en chlorure d'éthylène perchloré $C^4Cl^6$, et aldéhyde perchloré. Il y a donc ici séparation des deux molécules alcooliques, dont on retrouve isolément les dérivés.

En outre, l'éther perchloré, chauffé avec une solution alcoolique de monosulfure de potassium, perd $2Cl^2$ et fournit un corps huileux désigné par M. Malaguti sous le nom de *chloroxéthose* $C^8Cl^6O^2$.

Ce corps incomplet est susceptible d'absorber du chlore pour régénérer l'éther perchloré.

Enfin l'éther donne, avec le brome, un produit d'addition qui cristallise en lamelles rouges fusibles à $+22°$ et facilement décomposables. En outre, divers dérivés substitués, étudiés par M. Kessel.

## § III.

## ALCOOLS PROPYLIQUES.

$C^6H^8O^2$ ou $C^3H^8O$.

Syn. : *Propylols.*

Avec les alcools propyliques, nous commençons l'étude de l'isomérie dans les alcools. Désormais la description devra être multiple, et non unique, comme pour les deux premiers termes de la série.

La complication n'est pas grande encore pour le groupe propylique, qui comprend seulement deux alcools, un primaire et un secondaire ; mais quand nous passerons

aux homologues supérieurs, butylique, amylique, etc., nous verrons le nombre des isomères s'accroître dans une proportion notable.

Pour les deux alcools propyliques, les formules qui les représentent dans les deux notations sont aussi peu différentes que possible.

1° Pour l'alcool primaire nous avons :

Équivalents : $C^6H^6(H^2O^2)$, ou $C^2[(C^4H^6)(H^2O^2)]$ par substitution unique dans le carbinol.

Atomes : $C^3H^7.OH$ ou $CH^3.CH^2.CH^2.OH$.

2° Et pour l'alcool secondaire,

Équivalents : $C^4H^2(H^2O^2)(C^2H^4)$, ou $C^2[(C^2H^2)(H^2O^2)(C^2H^4)]$ par substitution de deux carbures distincts.

Atomes : $C^2H^4.OH.CH^3$ ou $CH^3.CH.OH.CH^3$. (Voir Généralités : Isomérie dans les alcools.)

## I.

## ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL.

$C^6H^8O^2$ ou $C^6H^6(H^2O^2)$.

Formule { Équiv. $C^6H^6(H^2O^2)$
Atom. $C^2H^5.CH^2.OH$.

Syn. : *Éthylcarbinol.*

L'alcool propylique normal, découvert en 1853 par M. Chancel, est surtout connu par les études de MM. I. Pierre et Puchot.

Son caractère d'alcool normal découle principalement des expériences de M. Schorlemmer, qui l'a obtenu en partant de l'hydrure de propylène $C^6H^8$; M. Rossi l'a formé aux dépens de l'aldéhyde propylique, et M. Linnemann à partir de l'acide propionique normal, ou plutôt de son anhydride. On peut le tirer aussi de l'alcool allylique.

Pratiquement, on l'extrait des résidus de la fermentation alcoolique (fuselöl), où il se trouve, à côté de ses congénères, dans la série des *alcools* dits *de fermentation.*

**Propriétés.** — L'alcool propylique normal se mêle à l'eau en toutes proportions. C'est un liquide incolore, mobile à peu près comme l'alcool ordinaire. Il bout à 98°,5.

Sa densité à 0° est de 0,820.

Il est insoluble, à froid, dans une solution concentrée de chlorure de calcium.

L'oxydation ménagée le transforme en aldéhyde propionique; en prolongeant l'action on arrive à l'acide $C^6H^6O^4$.

Les propriétés générales de ce corps sont entièrement analogues à celles de l'alcool ordinaire et des autres alcools primaires.

## ÉTHERS.

Nous transcrivons simplement ici les constantes physiques des principaux éthers :

### Éther propylchlorhydrique.

Formule { Équiv. $C^6H^6(HCl)$
Atom. $C^3H^7Cl$.

Point d'ébullition 46°,5. Densité à 0° : 0,9156.

### Éther propylbromhydrique.

Formule { Équiv. $C^6H^6(HBr)$
Atom. $C^3H^7Br$.

Point d'ébullition 72°. Densité à 0° : 1,55.

### Éther propyliodhydrique.

Formule { Équiv. $C^6H^6(HI)$
Atom. $C^3H^7I$.

Point d'ébullition 140°. Densité à 0° : 1,784.

### Éther propylique.

Formule { Équiv. $C^6H^6(C^6H^8O^2)$
Atom. $(C^3H^7)^2O$.

Syn. : *Éther propylpropylique.*

Point d'ébullition 85°.

### Butyronitryle.

Formule { Équiv. $C^8H^7Az$
Atom. $C^3H^7CAz$.

Point d'ébullition 115°-117 (Schmidt).

### Acide propylnitrolique.

$C^6H^6Az^2O^6$.

Prismes allongés, jaunâtres. Fusibles à + 60° en se décomposant. Solubles dans l'eau, en donnant un liquide rouge.

## II

## ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

Formule { Équiv. $C^2[C^2H^2(H^2O^2)C^2H^4]$
Atom. $CH^3—CH.OH—CH^3$.

Syn. : *Alcool propylique secondaire. — Diméthylcarbinol.*

L'alcool isopropylique, ou propylique secondaire, a été isolé, en 1855, par M. Berthelot, qui l'a obtenu en combinant le propylène, $C^6H^6$, avec l'acide sulfurique, et décomposant ultérieurement par l'eau l'acide propylsulfurique ainsi formé.

**Préparation.** — On le prépare aujourd'hui au moyen de l'acétone, conformément aux indications de M. Friedel. Il suffit de projeter des morceaux de sodium dans un mélange d'acétone et d'eau ; l'hydrogène naissant se fixe sur l'acétone, et l'aldéhyde secondaire engendre l'alcool secondaire, mode de formation théorique en quelque sorte, et que traduit l'équation suivante.

$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone}} + H^2 = \underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Alcool isopropylique}}.$$

**Propriétés.** — L'alcool isopropylique est soluble dans l'eau, en toutes proportions. Son point d'ébullition est situé à + 87°.

Sa densité à + 150° est de 0,791.

Il est moins soluble à chaud qu'à froid dans une solution de chlorure de calcium (M. Berthelot).

**Réactions.** — L'alcool isopropylique forme avec l'eau plusieurs hydrates, dont un, bouillant à + 85° environ, présente la composition de l'alcool ordinaire (M. Friedel).

L'oxydation de cet alcool fournit d'abord de l'acétone $C^6H^6O^2$, puis les produits de dédoublement de celui-ci, acides acétique et formique, etc.

M. Schorlemmer paraît avoir réussi, par une méthode détournée, à passer de l'alcool isopropylique à l'alcool propylique normal, ou du moins à l'acide propionique, ce qui revient au même, puisqu'il peut servir à préparer l'alcool normal primaire.

## ÉTHERS.

L'alcool isopropylique donne naissance à une série d'éthers correspondant terme pour terme aux éthers de l'alcool propylique normal, mais bouillant à une température sensiblement inférieure.

### **Éther isopropylchlorhydrique** $C^6H^6(HCl)$.

Point d'ébullition + 37°. Densité à 0° : 0,874.

### **Éther isopropylbromhydrique** $C^6H^6(HBr)$.

Point d'ébullition + 63°. Densité à 13° : 1,320.

### **Éther isopropyliodhydrique** $C^6H^6(HI)$.

S'obtient soit par l'alcool isopropylique, soit au moyen de l'acétone, soit encore aux dépens de la glycérine.

Point d'ébullition + 93°. Densité à 16° : 1,714.

### **Éther isopropylique** $C^6H^6(C^6H^8O^2)$.

Liquide à odeur de menthe. Bout à 63°.

### **Propylpseudonitrol** $C^6H^6Az^2O^6$.

Isomère de l'acide propylnitrolique. Corps neutre, cristaux incolores fusibles à + 76° en un liquide bleu foncé, soluble surtout à chaud dans l'alcool et le chloroforme (ce liquide est bleu foncé).

## § IV.

# ALCOOLS BUTYLIQUES

$C^8H^{10}O^2$.

Syn. : *Butylols.*

On en connaît quatre : un normal, un autre primaire, un secondaire et un tertiaire. En partant du carbinol de M. Kolbe, il est facile de rendre compte de ces diverses isoméries.

Pour l'alcool normal point de difficulté, son origine et sa formule tout est régulier, tout est normal comme le nom.

On a donc : alcool propylique normal ou *propylcarbinol.*

$$C^8H^8(H^2O^2) \quad \text{ou} \quad C^2 \left\{ \begin{matrix} H^6H^6(H^2O^2) \\ C^2 \end{matrix} \right.$$

homologue de

$$C^6H^6(H^2O^2) \quad \text{ou} \quad C^2 \left\{ \begin{matrix} C^4H^4(H^2O^2) \\ H^2. \end{matrix} \right.$$

Le carbure est unitaire et la substitution unique.

Mais si, dans l'alcool méthylique ou carbinol, au lieu de remplacer $H^2$ par $C^6H^8$ hydrure de propylène ou propane normal, on le remplace par le groupement isopropyle $C^4H^4(C^2H^4)$, on aura un alcool primaire isomérique avec l'alcool butylique normal, c'est l'alcool butylique de fermentation désigné dans presque tous les ouvrages sous le nom assez impropre d'*alcool isobutylique,* ou encore *isopropylcarbinol.* (Voir GÉNÉRALITÉS : Isoméries dans les alcools.)

Si tant est qu'il faille conserver le terme *isobutylique,* il semble qu'il conviendrait mieux à l'alcool butylique de M. de Luynes qui est, lui, *alcool secondaire* parfaitement caractérisé par la double substitution dans le carbinol ou alcool méthylique.

Constitution dualiste que met en parfaite lumière le procédé de préparation de MM. Linnemann et Zotta, qui soumettent l'acétone $C^8H^8O^2$, obtenu par la distillation d'un mélange d'acétate et de propionate de chaux, au traitement par le sodium qui a donné l'alcool isopropylique à M. Friedel.

Dans la nomenclature de M. Kolbe, il porte le nom d'*éthylméthylcarbinol.*

Enfin le *triméthylcarbinol* ou *alcool butylique tertiaire,* premier terme de la catégorie nouvelle d'alcools découverte par M. Boutlerow.

Les formules suivantes traduiront, sans rien y ajouter, les considérations qui précèdent. Elles n'ont d'autre objet que de montrer qu'il est facile de représenter ces diverses circonstances au moyen de la notation en équivalents.

Pour l'alcool normal, dérivé du carbure unitaire hydrure de propylène, nous avons $C^8H^{10}O^2$ ou

$$C^8H^8(H^2O^2) \quad \text{ou encore} \quad C^2(C^6H^8).H^2O^2.$$

La notation atomique nous donnera $C^4H^{10}O$ ou

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.(OH).$$

Pour l'alcool de fermentation, le carbure substitué est secondaire,

$$C^2[C^2H^2(C^4H^6)].H^2O^2 \text{ ou } C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2(H^2O^2) \\ C^2H^4 \end{array} \right. \\ H^2 \end{array} \right.$$

$$\text{Notation atomique } \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \!\!> CH - CH^2.(OH).$$

L'alcool secondaire à son tour sera

$$C^2(C^4H^4).(H^2O^2)(C^2H^4).$$

Les substitutions de carbure sont au nombre de deux.

Notation atomique $CH^3.CH^2.CH(OH)CH^3$.

Et l'alcool tertiaire où la substitution est plus morcelée encore.

$$C^2(C^2H^2)(H^2O^2).(C^2H^2)(C^2H^4) \quad \text{ou bien } C^2(C^2H^2)[C^2H^2(H^2O^2)C^2H^4]$$

$$\text{ou enfin } C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2 \\ C^2H^2(H^2O^2)C^2H^4 \end{array} \right.$$

$$\text{Notation atomique } \begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ CH^3 - C.OH. \\ CH^3 \diagup \end{array}$$

Tout cela, bien entendu, est en dehors de ce qu'on sait par expérience, et, par conséquent, soumis à revision à mesure que l'on connaîtra mieux la structure intérieure et la constitution des alcools en question.

## I

## ALCOOL BUTYLIQUE NORMAL.

$$\text{Formule} \left\{ \begin{array}{lll} \text{Équiv.} & C^8H^{10}O^2 \text{ ou } C^8H^8(H^2O^2) \\ \text{Atom.} & CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.OH. \end{array} \right.$$

Syn. : *Propylcarbinol.*

**Modes de formation.** — Quand on traite par l'hydrogène naissant l'aldéhyde butylique $C^8H^8O^2$, dérivé de l'acide normal ou de fermentation, on obtient, comme l'ont fait voir MM. Lieben et Rossi, l'alcool butylique normal.

On peut aussi le former aux dépens de l'anhydride butyrique normal ou par fermentation de la glycérine.

Cette dernière formation, quoique indirecte, est des plus intéressantes. Entrevue à l'origine par M. Pasteur, elle a été récemment étudiée par M. A. Fitz, qui a montré que la glycérine mise en présence d'un *bacillus* qu'il a, pour cette raison, dénommé *Bacillus butylicus*, fermente en produisant jusqu'à 20 pour cent d'alcool butylique normal, en même temps que de l'alcool ordinaire et des traces d'alcool propylique. (V. GLYCÉRINE. *Fermentations.*)

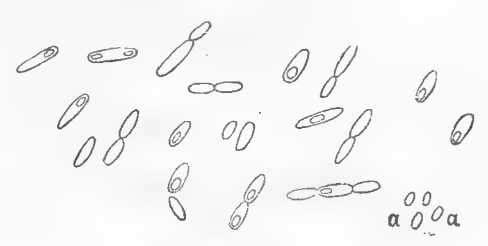



Fig. 19. Bacillus butylicus.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, assez réfringent et soluble dans l'eau, mais non pas en toutes proportions. Il faut en effet 12 parties d'eau froide pour dissoudre une partie de cet alcool. L'alcool dissout un quinzième d'eau.

Sa densité à 0° est de 0,824. Son point d'ébullition est à + 116°.

## PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

### Éther butylchlorhydrique $C^8H^8(HCl)$.

Point d'ébullition 77°,5. Densité à 0° : 0,907.

### Éther butylbromhydrique $C^8H^8(HBr)$.

Point d'ébullition + 100°,5. Densité à 0° : 1,643.

### Éther butyliodhydrique $C^8H^8(HI)$.

Point d'ébullition + 130. Densité à 0° : 1,305.

On a décrit aussi les éthers

**pseudocyanhydrique**,
**sulfhydrique**,
**sulfureux**,
**carbonique**,
**acétique**,
**propionique**,
**benzoïque**, etc.

de l'alcool butylique normal ainsi que plusieurs amines butyliques.

Tous ces composés présentent les analogies les plus étroites avec leurs homologues inférieurs, dérivés de l'alcool ordinaire.

ÉTHERS MIXTES.

**Éther éthylbutylique** $C^4H^4(C^8H^{10}O^2)$.

Point d'ébullition 91°,7.

**Éther butylique ou butylbutylique** $C^8H^8(C^8H^{10}O^2)$

Point d'ébullition 141°,5.

II

## ALCOOL BUTYLIQUE DE FERMENTATION.

Formule { Équiv. $(C^6H^6(C^2H^2)H^2O^2)$.
Atom. $(CH^3)^2.CH - CH^2OH$ ou $CH \begin{cases} CH^2 - OH \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$

Syn. : *Alcool isobutylique. — Isopropylcarbinol.*

On désigne ainsi le corps découvert en 1854 par M. Wurtz, dans les résidus de l'alcool de pomme de terre, à côté de l'alcool amylique. C'est un alcool primaire, ce que démontre, d'ailleurs, sa formation par l'hydrogénation de l'aldéhyde isobutylique.

Pour purifier celui qu'on retire de l'huile de pomme de terre, il est bon de passer par l'éther iodhydrique; on recueille ce qui passe à 120-125°, on transforme en éther acétique et on saponifie ce dernier par la potasse.

**Propriétés.** — Il offre les réactions générales des alcools primaires.

Dans la nomenclature proposée par M. Schutzenberger, il est désigné sous le nom de *butylol tertiaire triméthylique primaire.*

L'alcool isobutylique bout à + 108°,5.

Sa densité à + 18° est de 0,800.

Il est soluble dans 10 fois son poids d'eau. L'addition de sel marin ou de chlorure de calcium le séparent de la solution aqueuse.

Par oxydation il donne l'acide isobutyrique $C^8H^8O^4$, qui diffère de l'acide butyri-

que normal par le même groupement dans le carbure isopropyle dont il a été parlé plus haut.

L'action du chlore sur cet alcol fournit, entre autres produits, une aldéhyde isobutylique monochlorée bouillant à + 85°, puis se polymérisant en aiguilles fusibles à + 106° (M. Bocquillon).

### PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

### **Éther isobutylchlorhydrique** $C^8H^8(HCl)$.

Point d'ébullition 69°. Densité à 0° : 0,895.

### **Éther isobutylbromhydrique** $C^8H^8(HBr)$.

Point d'ébullition 92°. Densité à + 16° : 1,274.

### **Éther isobutyliodhydrique** $C^8H^8(HI)$.

Point d'ébullition 121°. Densité à + 19° : 1,604.

Chauffé avec de la potasse, ce corps fournit un butylène $C^8H^8$, qui peut se recombiner à l'acide iodhydrique, mais, dans ce cas, ce n'est pas l'éther isobutyliodhydrique qui se forme, c'est un autre éther ou plutôt l'éther iodhydrique d'un alcool différent, l'alcool butylique tertiaire de M. Boutlerow (Markownikoff).

Déjà auparavant, M. Linnemann avait établi que l'éther isobutyliodhydrique, traité par l'acétate d'argent, fournit un mélange d'éthers acétiques de l'alcool butylique de fermentation et de l'alcool butylique tertiaire. Ces résultats ont été confirmés par M. Boutlerow, à la proportion près de l'alcool tertiaire, qu'il a obtenu en moindre quantité que M. Linneman.

Enfin l'étude des composés chlorosubstitués de cet éther iodhydrique, faite par M. Linnemann, et reprise ultérieurement par l'auteur de cet exposé, a montré que l'on obtient un mélange de composés chlorés appartenant, les uns aux dérivés de l'alcool butylique de fermentation, les autres à l'alcool butylique tertiaire.

Comme, d'autre part, l'alcool qui a servi de point de départ était exempt (comme tous les alcools butyliques de fermentation) d'alcool tertiaire, il y a eu, comme on dit, transposition, ou, plus simplement, transformation thermique, dans une portion des composés de l'alcool butylique de fermentation.

Ces résultats sont, d'autre part, en parfait accord avec ceux de M. Freund qui a opéré sur l'alcool isobutylique traité, tantôt par le gaz chlorhydrique sec, tantôt par la solution chlorhydrique aqueuse. Dans les deux cas il a obtenu de l'éther butylchlorhydrique tertiaire, mais en beaucoup plus grande quantité avec la solution aqueuse qu'avec le gaz chlorhydrique sec dissous dans l'alcool.

### **Éther isobutylnitrolique** $C^8H^8Az^2O^6$.

L'alcool isobutylique est susceptible de donner aussi la réaction nouvellement proposée par M. V. Meyer, pour caractériser les alcools primaires.

En effet, l'*isonitrobutane* $C^8H^9AzO^4$ de M. Demole, soumis à l'action de l'acide azoteux en liqueur sulfurique, donne la coloration rouge des *acides nitroliques*, lesquels ne sont fournis comme on sait que par les alcools primaires.

## III

## ALCOOL BUTYLIQUE SECONDAIRE.

Formule { Équiv. $C^2(C^4H^4).(H^2O^2)(C^2H^4)$
Atom. $CH^3.CH^2.CH.(OH).CH^3$.

Syn. : *Hydrate de butylène. — Éthylméthylcarbinol.*

Au courant de ses recherches sur l'érythrite et sur les dérivés de butylène, M. de Luynes a fixé les éléments de l'eau sur ce carbure, et obtenu de la sorte un alcool secondaire.

Son étude a été développée peu après par M. Lieben.

On l'a préparé depuis par des méthodes très diverses. Par exemple en traitant l'aldéhyde par le zinc méthyle et soumettant le tout à l'action de l'eau.

Nous avons plus haut dit en quelques mots le principe du procédé de MM. Linnemann et Zotta.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, bouillant à 97°-99°, dont la densité à 0° est de 0,85.

Soluble dans l'eau, il en est précipité par le carbonate de soude. A 250°, il se dédouble en butylène et eau.

**Réactions.** — Par oxydation il fournit un acétone, puis de l'acide acétique.

### PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

Son *éther iodhydrique* bout à + 117°-118°.

On a préparé aussi les *éthers sulfhydriques* de l'alcool butylique secondaire (M. Reymann). Le même chimiste a extrait de l'essence de cochléaria, la *butylamine secondaire.*

Citons également l'éther mixte *éthylbutylique secondaire* qui a servi à MM. Karnonikoff et Saytzeff, puis à M. Kessel à préparer l'alcool butylique secondaire.

Enfin, notons la production facile du *butylpseudonitrol* dans les conditions indiquées par M. Meyer. C'est un corps blanc, cristallin quand il est solide. En solution il est d'un bleu remarquablement foncé.

## IV

## ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE.

Formule { Équiv. $C^8H^{10}O^2$
Atom. $C^4H^{10}O$ ou

$$OH - \underset{CH^3.}{\overset{CH^3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH^3$$

Syn. : *Alcool méthylique triméthylé. — Triméthylcarbinol.*

C'est le premier connu des alcools tertiaires, classe nouvelle d'alcools récemment découverte par M. Boutlerow.

Voici le mode de préparation indiqué par ce savant : 100 grammes de chlorure d'acétyle sont introduits goutte à goutte dans 250 grammes de zinc méthyle soigneusement refroidi. Le mélange fait, on abandonne les choses à elles-mêmes pendant quelques jours, en évitant que la masse s'échauffe, et, pour cela, on plonge dans l'eau froide le vase où s'est effectuée la réaction.

Puis on ajoute un peu d'eau et on distille. L'alcool passe dans le récipient, on ajoute de l'eau tant qu'il se produit un trouble, on filtre sur un filtre mouillé et, dans la liqueur claire, on sépare l'alcool tertiaire par addition de potasse. On le recueille et on le dessèche sur le chlorure de calcium.

On peut aussi partir de l'alcool isobutylique. Nous avons dit quelques mots déjà de cette méthode indirecte et nous savons que son éther iodhydrique donne, en présence de la potasse, un butylène qui, combiné à l'acide iodhydrique, fournit l'éther iodhydrique du triméthylcarbinol.

Ce même carbure d'hydrogène, absorbé par l'acide sulfurique, donne un acide sulfoconjugué qui, par l'eau, régénère l'alcool butylique tertiaire (Boutlerow).

M. Linnemann a étendu à l'éther isobutylacétique les propriétés ci-dessus énoncées pour l'éther isobutyliodhydrique, et M. Boutlerow a reconnu qu'il en est de même pour les éthers chlorhydrique, bromhydrique de l'alcool isobutylique, qui fournissent en même temps les éthers correspondants de l'alcool tertiaire toutes les fois qu'on opère en présence d'un excès d'hydracide.

Pour l'éther bromhydrique, il suffit de le chauffer à 250°, pour le transformer en totalité en éther bromhydrique de l'alcool tertiaire.

On voit, en somme, qu'il est facile de passer de l'un à l'autre alcool.

**Propriétés.** — L'alcool butylique tertiaire cristallise en prismes rhomboïdaux ou en tables biréfringentes, fusibles à 28°.

La densité à 30° est de 0,7782.

Il bout à 83°, et se volatilise dès la température ordinaire. Il forme avec l'eau un hydrate $C^8H^{10}O^2.HO$, liquide à 0°, et bouillant à 80°.

A l'oxydation il donne de l'acétone, de l'acide acétique, de l'acide carbonique et un peu d'acide isobutyrique.

## PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

### Éther butylchlorhydrique tertiaire $C^8H^8(HCl)$.

Point d'ébullition : + 50°-51°. Plus léger que l'eau.

### Éther butyliodhydrique tertiaire $C^8H^8(HI)$.

Point d'ébullition : + 98°-99°.

### Éther butylacétique tertiaire $C^8H^8(C^4H^4O^4)$.

Bout à + 96°.

On connaît aussi une *triméthylcarbinolamine* $C^8H^{11}Az$, décrite par M. Linnemann, qui l'a obtenue en partant de l'alcool butylique de fermentation.

## § V.

## ALCOOLS AMYLIQUES

Formule { Équiv. $C^{10}H^{12}$
{ Atom. $C^5H^{12}O$.

Syn. : *Amylols.*

Les alcools amyliques connus sont au nombre de sept au moins, dont un normal, deux primaires, trois secondaires, un tertiaire.

Enfin l'existence d'un huitième alcool amylique, correspondant à l'acide triméthylacétique, est très vraisemblable, mais non encore expérimentalement établie.

Comme toujours, la clef de ces isoméries se rencontre dans l'étude des carbures divers, amylènes ou hydrures d'amylène qui leur ont donné naissance. (V. CARBURES D'HYDROGÈNE.)

Il nous serait facile, dans la notation ordinaire en équivalents, d'écrire les formules décomposées des différents alcools amyliques. Nous traduirions ainsi, comme nous l'avons fait pour les alcools butyliques, la structure probable de l'alcool amylique normal, formé par substitution unique, dans le méthylcarbinol, du carbure butylène normal, c'est-à-dire *unitaire* $(C^2H^2)^4$ ou de son hydrure $C^8H^{10}$.

Au lieu d'un carbure unitaire, substituons dans le carbinol des carbures de structure plus complexe (secondaire, tertiaire), nous aurons, à la condition que cette substitution soit unique, c'est-à-dire s'effectue d'un seul bloc dans le méthylcarbinol, les divers alcools amyliques primaires dont l'isomérie est expliquée du même coup.

Deux substitutions, au lieu d'une, dans le carbinol initial, nous fourniront les alcools amyliques secondaires.

Trois substitutions, l'alcool amylique tertiaire, qui est nécessairement unique, et diffère simplement de l'alcool butylique tertiaire en ce que l'une des molécules méthylées entraîne avec elle $C^2H^2$ en plus, c'est-à-dire que l'hydrure d'éthylène remplace le formène; et l'alcool amylique tertiaire, en définitive, n'est autre chose que le diméthyléthlycarbinol.

Ces considérations générales, surtout si l'on tient compte en même temps des dégagements thermiques, nous paraissent suffisantes pour l'intelligence théorique des isoméries; nous n'éprouvons nul besoin de les traduire par des formules de constitution qui n'ajouteraient rien à ce qui précède, et offriraient, d'autre part, l'inconvénient commun à toutes les formules du même genre d'être perpétuellement sujettes à revision, à cause du peu de solidité de la base expérimentale, encore trop incomplète à l'heure actuelle pour permettre autre chose que des interprétations plus ou moins hypothétiques.

Nous nous contentons de reproduire ci-dessous, et de placer sous un même coup d'œil, les formules atomiques qui représentent ces différents corps.

Il serait toujours possible de passer de l'une des notations à l'autre, *mutatis mutandis,* en tenant compte de ce que nous venons de dire.

Le groupe $\text{C}H^2.\text{O}H$ qui, dans la notation atomique caractérise les alcools primaires, peut être considéré d'ailleurs comme le résidu du carbinol privé du carbure substitué isolément dans l'alcool méthylique. On a donc :

$$\text{C}H^3 - \text{C}H^2 - \text{C}H^2 - \text{C}H^2 - \text{C}H^2.\text{O}H$$

*Alcool amylique normal.*

Pour les deux alcools *primaires* dont la réunion constitue l'*alcool amylique de fermentation*, on a :

1°

$$\begin{matrix}\text{C}H^3\\ \text{C}H^3\end{matrix}\!\!>\text{C}H - \text{C}H^2 - \text{C}H^2.\text{O}H,$$

c'est l'*alcool amylique inactif;*

2°

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3-CH^2\end{matrix}\!\!>\!CH-CH^2,OH,$$

ou *alcool amylique actif.*

Enfin le quatrième alcool primaire, encore inconnu, qui correspondrait à l'acide triméthylacétique serait :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C-CH^2.OH.$$

Quant aux alcools secondaires, pour la désignation desquels on peut sans inconvénient se servir des noms des deux carbures substitués isolément, on aura :

1° Pour le carbinol bisubstitué par deux molécules éthyliques, ou *diéthylcarbinol*

$$\begin{matrix}CH^3-CH^2\\CH^3-CH^2\end{matrix}\!\!>\!CH.OH.$$

2° Pour l'alcool secondaire dérivé du propylène normal et du formène, ou *méthylpropylcarbinol*

$$CH^2-CH^2-CH^2-CH\!<\!\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix}$$

3° Et pour celui dans lequel le propylène est remplacé par son isomère, ou *méthylisopropylcarbinol*

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH\!<\!\begin{matrix}OH\\CH^3.\end{matrix}$$

Enfin l'alcool amylique tertiaire ou trisubstitué, *diméthyléthylcarbinol*, sera :

$$\begin{matrix} & CH^3 & \\ & | & \\ CH^3- & C & -OH \\ & | & \\ & CH^2-CH^3. & \end{matrix}$$

I

## ALCOOL AMYLIQUE NORMAL.

Il fait partie de la série d'alcools normaux préparés par MM. Lieben et Rossi, par hydrogénation des aldéhydes dérivés des acides normaux.

Dans le cas qui nous occupe, l'iso-éther cyanhydrique de l'alcool butylique normal a été converti en acide valérianique normal au moyen de la potasse, et de là on est parti pour arriver à l'aldéhyde et à l'alcool.

**Propriétés.** — L'alcool amylique normal a un point d'ébullition sensiblement supérieur à celui des autres alcools amyliques isomères. Sous une pression de 740$^{mm}$ environ, il passe à + 137°.

L'**éther chlorhydrique** bout vers 107°.

L'**éther bromhydrique** bout à 129°.

L'**éther iodhydrique** bout à 156°.

L'**éther isocyanhydrique** $C^{10}H^{10}(C^2AzH)$, a permis d'obtenir l'*acide caproïque normal* $C^{12}H^{12}O^4$.

## II

## ALCOOLS AMYLIQUES DE FERMENTATION.

Syn. : *Huile de pommes de terre. — Fuselöl.*

On en connaît deux, tous les deux primaires, on les confondait anciennement sous la rubrique d'*alcool amylique*. Leurs propriétés sont très voisines.

Ce produit a été entrevu d'abord par Scheele, sa fonction alcoolique a été découverte par M. Cahours, son histoire chimique est due principalement à Balard.

Dans ces dernières années MM. Pierre et Puchot, Pasteur, Erlenmeyer, Le Bel, Balbiano, etc., ont fait voir qu'il convient de distinguer, dans ce produit de fermentation au moins deux alcools primaires : un *alcool amylique inactif* et un autre *actif* sur la lumière polarisée. On peut les séparer au moyen de la méthode de M. Pasteur, basée sur la différence de solubilité des sels de baryte formés avec les acides sulfoconjugués des deux alcools en question.

### ALCOOL INACTIF.

Il s'obtient, comme il vient d'être dit, ou bien au moyen de l'éther chlorhydrique inactif, ou encore par une distillation, fractionnée avec soin, de l'alcool amylique de fermentation (M. Le Bel).

D'après M. Balbiano, cet alcool inactif est identique avec celui qu'on obtient en partant de l'alcool isobutylique de fermentation, qu'on transforme en nitrile puis en acide valérianique inactif, aldéhyde et alcool, suivant la méthode indiquée précédemment.

M. Erlenmeyer, d'autre part, est arrivé à la même conclusion par l'étude des divers acides valérianiques. L'acide inactif, qui est celui de la racine de valériane, est identique avec l'acide isopropylacétique, et dès lors l'alcool qui en provient est le même que celui qu'on dérive de l'alcool butylique de fermentation.

### ALCOOL AMYLIQUE ACTIF.

Il est difficile de l'isoler complètement de son isomère inactif. D'après M. Le Bel, son pouvoir rotatoire, rapporté à une colonne de un décimètre de longueur est de

$$[\alpha]_D = -4°36'$$

pour la lumière monochromatique du sodium.

Dans certaines conditions, le pouvoir s'annule par compensation, car en faisant agir sur le produit certains microbes, tels que le *penicillium glaucum*, qui détruisent de préférence l'alcool lévogyre, on obtient un corps dextrogyre, ce qui conduirait à admettre un troisième alcool amylique primaire de fermentation (M. Le Bel), lequel serait dextrogyre. (Voy. Chimie biologique.)

Quoi qu'il en soit, l'alcool amylique lévogyre donne des éthers dextrogyres.

L'**éther chlorhydrique** bouillant à +97°-99°, a pour densité 0,886. Son pouvoir rotatoire est + 1° 16′.

L'**éther bromhydrique** bout à 117°-120°.

Sa densité est de 1,20 environ ; son pouvoir rotatoire + 4°24′.

L'**éther iodhydrique** bout à + 134°. Sa densité est de 1,54′.

Pouvoir rotatoire : +8°17′.

## ALCOOL AMYLIQUE DU COMMERCE.

Dans l'industrie, la rectification des derniers produits de l'alcool de fécule fournit une matière oléagineuse, *huile de pommes de terre*, dont on extrait l'alcool amylique en la traitant d'abord par l'eau, puis soumettant à la distillation fractionnée et prenant ce qui passe de 120° à 135°. On lave à l'eau de nouveau, on sèche sur le chlorure de calcium, puis sur de la potasse, et l'on termine par une rectification à point fixe en recueillant ce qui passe à 132°.

**Propriétés.** — Cet alcool présente une consistance huileuse, une odeur âcre et désagréable.

Il cristallise à — 20°.

Sa densité à 0° est de 0,82.

Il brûle avec une flamme fuligineuse.

Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — La chaleur rouge le décompose en amylène et eau, en même temps qu'il se forme les carbures éthyléniques inférieurs et, en outre, de l'acétylène, etc.

L'oxygène (par le noir de platine ou le bichromate de potasse) donne des aldéhydes et acides valérianiques.

L'acide sulfurique forme divers acides amylsulfuriques $C^{10}H^{10}(S^2H^2O^8)$.

Les métaux alcalins donnent des amylates cristallisés $C^{12}H^{11}NaC^2$, etc., avec dégagement d'hydrogène.

Les propriétés de cet alcool et de ses dérivés représentent en quelque sorte la résultante de ce qui appartient à chacun des alcools désignés plus haut, qui existent dans le produit commercial en proportions variables.

## PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

### Éther amylchlorhydrique $C^{10}H^{10}(HCl)$.

C'est le premier connu; il a été décrit par M. Cahours qui l'a obtenu en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'alcool amylique :

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O^{2}}_{\text{Alcool amylique}} + \underbrace{PhCl^{5}}_{\text{Perchlorure de phosphore}} = \underbrace{C^{12}H^{10}(HCl)}_{\text{Éther amylchlorhydrique}} + \underbrace{PhCl^{3}O^{2}}_{\text{Oxychlorure de phosphore}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

Ce qui passe à la distillation est agité avec de l'acide chlorhydrique qui dissout l'alcool amylique inattaqué. On lave, on sèche sur le chlorure de calcium et l'on rectifie pour recueillir ce qui passe de 100 à 102°. On peut aussi distiller avec de l'acide chlorhydrique concentré en réitérant plusieurs fois l'opération.

Cet éther est insoluble dans l'eau. Son point d'ébullition est à + 101° environ. Sa densité à 0° est de 0,886.

### Éther amylbromhydrique $C^{10}H^{10}(HBr)$.

Point d'ébullition + 119°. Densité à 0° : 1,166.

Chauffé à 230-240°, cet éther se change, au moins partiellement, en éther de l'alcool amylique tertiaire (Eltekoff).

### Éther amyliodhydrique $C^{10}H^{10}(HI)$.

Point d'ébullition + 147°. Densité à 0° : 1,468.

### Éther amylsulfhydrique $C^{10}H^{10}(H^{2}S^{2})$.

Sorte de mercaptan amylique.

Point d'ébullition + 120°. Densité à 0° : 0,855.

### Éther amylnitrique $C^{10}H^{10}(AzO^{6}H)$.

Point d'ébullition + 148°. Densité à 0° : 0,994.

### Éther amylnitreux $C^{10}H^{10}(AzO^{4}H.)$

Point d'ébullition + 95°. Densité à 0° : 0,877.

## ÉTHERS AMYLIQUES DÉRIVÉS DES ACIDES ORGANIQUES.

Les premiers termes de la série sont remarquables par leur odeur, et leur saveur de fruits, souvent très accentuée.

### **Éther formique** $C^{10}H^{10}(C^2H^2O^4)$.

Point d'ébullition + 116°. Densité à 20° : 0,874.

### **Éther acétique** $C^{10}H^{10}(C^4H^4O^4)$.

Point d'ébullition + 138°. Densité à 0° : 0,884.

### **Éther valérique** $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{10}O^4)$.

Point d'ébullition + 188°. Densité à 0° : 0,879.

### **Éther benzoïque** $C^{10}H^{10}(C^{14}H^6O^4)$.

Point d'ébullition + 261°. Densité à 0° : 1,004 ; à 14° : 0,992.

### **Éther cyanhydrique (capronitrile)** $C^{10}H^{10}(C^2AzH)$ ou $C^{12}H^{11}Az$.

Point d'ébullition + 146°.

Donne de l'acide caproïque quand on le soumet à l'ébullition en présence de la potasse :

$$C^{12}H^{11}Az + 2(H^2O^2) = C^{12}H^{12}O^4 + AzH^3.$$

Suivant l'alcool amylique primaire dont on est parti, on obtient des nitriles caproïques, et par suite des acides caproïques différents.

### ÉTHERS MIXTES.

### **Éther amylamylique** $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12}O^2)$.

Point d'ébullition + 176°.

S'obtient au moyen de l'amylate de soude et de l'éther amyliohydrique.

$$\underbrace{C^{10}H^{11}NaO^2}_{\text{Amylate de sodium}} + \underbrace{C^{10}H^{10}(HI)}_{\text{Éther iodhydrique}} = NaI + \underbrace{C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12}O^2)}_{\text{Éther amylamylique}}.$$

### **Éther éthylamylique** $C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2)$.

Point d'ébullition + 112°.

S'obtient de la même manière que le précédent. Il suffit de remplacer l'amylate de sodium par l'éthylate.

### **Amylamine** $C^{10}H^{10}(AzH^3)$.

On l'a signalée dans le guano, dans les produits de la fermentation putride de la farine, de la levure, et aussi dans l'huile de Dippel.

L'amylamine est lévogyre.

Elle peut donner un alun octaédrique.

Ces octaèdres, quoique privés de facettes hémiédriques, agissent sur la lumière polarisée (M. Le Bel).

Mais ces différentes propriétés doivent être reprises à nouveau, attendu que tous ces dérivés de l'alcool amylique ordinaire sont formés à partir, non pas d'un corps unique, mais d'un mélange d'alcools primaires dont chacun entre pour une portion variable dans la composition et les propriétés des dérivés étudiés ci-dessus.

Les constantes mentionnées plus haut n'ont, par suite, rien de définitif, elles représentent une sorte de moyenne ou de valeur approchée, circonstance dont il est indispensable de tenir compte dans les déductions théoriques.

C'est ainsi que, pour les amylamines, il faut distinguer l'amylamine dérivée de l'alcool actif, laquelle est bien lévogyre, mais ne peut fournir d'alun cristallisé (M. Pasteur).

C'est le mélange des deux amylamines seulement qui fournit l'alun cristallisé (M. Le Bel). (Voy. AMMONIAQUES COMPOSÉS.)

## III

## ALCOOLS AMYLIQUES SECONDAIRES.

On en connaît trois que l'on peut rattacher à trois acétones métamères.

### DIÉTHYLCARBINOL.

Cet alcool s'obtient en faisant réagir sur du zinc, mêlé de sodium, une partie d'éther éthylformique et quatre parties d'éther éthyliodhydrique.

En décomposant l'iodure alcoolique par l'acétate d'argent, on obtient un éther acétique de l'alcool secondaire, et on saponifie par la potasse (MM. Wagner et Saytzeff).

**Propriétés.** — Cet alcool est un liquide incolore, bouillant à + 116-117°. Sa densité à 0° est de 0,831.

Par oxydation il fournit d'abord un *acétone* bouillant à + 104°, et ultérieurement un mélange d'acides acétique et propionique.

L'**éther iodhydrique** de cet alcool a pour densité 1,528 à 0°. Il bout à 145°.

### MÉTHYLPROPYLCARBINOL.

Un autre alcool amylique secondaire a été découvert par M. Wurtz en partant de l'éthylallyle.

Cet alcool paraît identique avec celui que M. Friedel d'abord, puis M. Grimm et M. Bilohonbeck, ont préparé par des méthodes un peu différentes.

Ce corps a pour point d'ébullition + 119°. Sa densité à 0° est de 0,824.

**Éther iodhydrique**, distille à + 144-145° et sa densité à 0° est de 1,539.

M. Saytzeff a préparé cet alcool en partant de son isomère le diéthylcarbinol, dont il diffère fort peu, du moins par ses propriétés physiques.

### MÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

(A porté aussi le nom d'*hydrate d'amylène.*)

Enfin M. Munch, en hydrogénant un acétone mixte dérivé de l'acide isobutyrique a préparé un troisième alcool amylique secondaire, bouillant à + 108° environ, et dont la densité est de 0,827 à 17°.

Cet alcool est remarquable par la tendance que possèdent ses éthers à s'identifier avec les éthers de l'alcool tertiaire (Wischnegradsky).

On voit qu'une faible quantité de chaleur en plus ou en moins permet de passer de l'un des isomères à l'autre, mais toujours pour se rapprocher de celui dont la formation dégage le moins de chaleur.

## IV

## ALCOOL AMYLIQUE TERTIAIRE.

Syn. : *Diméthyléthylcarbinol.*

Il a porté successivement les noms d'*hydrate d'amylène* et d'alcool *pseudo-amylique.*

Ces dénominations sont abandonnées, maintenant que l'on sait que cet alcool rentre dans la catégorie des alcools tertiaires (Wischnegradsky).

On l'a préparé d'abord par la réaction de l'éther iodhydrique correspondant sur l'acétate d'argent.

On l'obtient plus facilement par l'action de l'acide sulfurique sur l'amylène que l'on se procure au moyen du chlorure de zinc et de l'alcool de fermentation (Balard). Cet amylène est introduit goutte à goutte dans un mélange de deux volumes d'acide sulfurique concentré pour un volume d'eau, le tout soigneusement refroidi. On étend d'eau immédiatement, en évitant tout échauffement. Après avoir séparé l'huile qui surnage, on sature l'acide, on distille et on dessèche au moyen de carbonate de potasse.

Si l'on prenait un acide sulfurique plus étendu, le produit principal serait non pas l'alcool tertiaire, mais l'alcool secondaire *méthylisopropylcarbinol* qui en est très voisin, comme on l'a vu plus haut.

La synthèse de l'alcool amylique tertiaire a été effectuée au moyen du chlorure de propionyle et du zinc méthyle (Popoff).

**Propriétés.** — Pur il bout à $+102^{\circ},5$ (Wischnegradsky).

Il ne fournit point d'acétone par oxydation, mais seulement les acides carbonique et acétique.

## § VI.

## ALCOOLS HEXYLIQUES

$C^{12}H^{14}O^{2}$.

Syn. : *Alcools caproïques. — Alcools caproyliques. — Hexylols.*

On en connaît plusieurs, dont un, au moins, primaire, quatre secondaires et trois tertiaires.

Deux sont mieux étudiés que les six autres : à savoir, l'alcool primaire et l'alcool secondaire dérivé de la mannite.

I.

## ALCOOL CAPROIQUE PRIMAIRE.

Formule { Equiv. $C^{12}H^{14}O^{2}$
Atom. $C^{6}H^{13}OH$.

En 1853, dans les résidus de la distillation des eaux-de-vie de marc, M. Faget parvint à isoler, à côté de l'alcool amylique, un composé voisin par ses propriétés et répondant à la formule $C^{12}H^{14}O^{2}$ qui en fait l'homologue immédiatement supérieur.

D'autre part, MM. Pelouze et Cahours, étudiant les dérivés des carbures du pétrole, ont formé à partir de l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$ un alcool monoatomique primaire $C^{12}H^{14}O$, qui bout à la même température que celui de M. Faget.

Enfin en 1865, M. Rossi ayant préparé à l'état de pureté l'aldéhyde caproïque primaire, par distillation du caproate et du formiate de chaux, a pu soumettre cet aldéhyde à l'action de l'hydrogène naissant.

Et de la sorte il a obtenu l'alcool caproïque primaire, qu'il a pu identifier avec les deux produits mentionnés ci-dessus.

L'acide caproïque mis en expérience dérivait de l'alcool amylique de fermentation par l'intermédiaire du nitryle caproïque $C^{12}H^{12}Az$. L'alcool qui en dérive est un alcool primaire.

**Propriétés.** — L'alcool hexylique primaire offre des propriétés organoleptiques tout à fait voisines de celles de l'alcool amylique. Comme lui, c'est un liquide huileux dont l'odeur rappelle de très près l'odeur amylique.

Sa densité à 17° est de 0,820. Il distille vers 157°.

Par oxydation il donne naissance : 1° à l'aldéhyde $C^{12}H^{12}O^{2}$, étudié par Brazier et Gossleth, mais surtout par M. Rossi ;

2° Puis à l'acide caproïque $C^{12}H^{12}H^{4}$, identique avec le produit naturel.

### PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

L'alcool caproïque forme, avec les acides, des éthers dont la série est tout à fait comparable aux éthers amyliques.

C'est ainsi que l'on connaît :

Un acide *caproylsulfurique* $C^{12}H^{12}(S^{2}H^{2}O^{8})$ dont le sel de baryte cristallise.

Un *éther chlorhydrique* qui fournit par substitution de nombreux composés chlorés.

Un *éther iodhydrique* bouillant vers 178°, et un autre éther isomère (M. Wurtz), qui paraît dériver d'un autre carbure et fournir un alcool différent.

Des *éthers sulfhydrique, acétique, butyrique, valérianique, benzoïque*, etc. (Pelouze et Cahours).

Tous ces éthers peuvent s'obtenir par double décomposition entre les sels de potasse et l'éther caproyliodhydrique, dissous dans l'alcool.

Il convient cependant de faire remarquer que, pour certains chimistes, cet alcool hexylique est un alcool non seulement primaire, mais en outre *normal* et l'on a signalé sa présence, à l'état d'éther butyrique, dans l'essence extraite de la graine d'*Heracleum giganteum* (MM. Franchimont et Zincke).

Les expériences de MM. Lieben et Rossi relatives à la formation de l'acide caproïque, identique avec l'acide de fermentation, conduisent à une conclusion analogue.

Toutefois il est prudent de ne point encore trancher la question, attendu que le seul point définitivement acquis c'est qu'on aboutit de la sorte au produit de fermentation, provenant d'un alcool amylique de fermentation ; or nous avons vu que ces composés ne dérivent pas d'un carbure unitaire.

---

L'existence d'un second **alcool hexylique primaire** est rendue très probable par les expériences de M. Silva qui a obtenu, en soumettant le *diisopropyle* à l'action du chlore, un *éther chlorhydrique* $C^{12}H^{13}Cl$ lequel, transformé en *éther acétique*, lui a donné un alcool hexylique, bouillant vers 150°.

L'*éther acétique* bout vers 160°.

Cet alcool, qui évidemment n'est pas normal, paraît rentrer dans la catégorie des alcools primaires.

C'est un point que viendra trancher définitivement l'étude des produits d'oxydation de cet alcool.

## II.

## ALCOOLS HEXYLIQUES SECONDAIRES.

Syn. : *Alcools isohexyliques. — Hydrates d'hexylènes.*

### MÉTHYLBUTYLCARBINOL.

Syn. : *Alcool β-hexylique.*

On connaît la réaction remarquable de l'acide iodhydrique sur la mannite, réaction qui fournit, en quantité presque théorique, l'éther $C^{12}H^{13}I$, isohexyliodhydrique, bouillant à 168° environ.

En dehors des conséquences relatives à la constitution de la mannite, et des corps semblables, qui seront développées à propos des principes sucrés, cette réac-

tion, due à MM. Erlenmeyer et Wauklyn, leur a permis d'obtenir la série des composés isohexyliques et avec eux, l'alcool β-hexylique $C^{12}H^{14}O^2$.

Pour le préparer il suffit de traiter cet iodure alcoolique par de l'oxyde d'argent humide, ce qui fournit à la fois de l'hexylène, de l'alcool isohexylique et une certaine quantité d'éther isohexylisohexylique $C^{24}H^{26}O^2$.

On peut encore l'obtenir au moyen de l'éther éthylhexylique $C^4H^4(C^{12}H^{14}O^2)$, qui résulte de l'action du zinc-éthyle sur l'éther hexylique chloré. Ce corps soumis à l'action de l'acide iodhydrique donne de l'éther iodhydrique ordinaire et de l'éther β-hexyliodhydrique, d'où l'on peut tirer l'alcool.

**Propriétés.** — Cet alcool présente une odeur aromatique assez agréable, très différente de celle de l'alcool amylique.

Il bout à + 137°.

Par oxydation, il fournit un acétone bouillant à + 127°; ultérieurement de l'acide butyrique, puis de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Le sodium le change en alcoolate sodé, avec dégagement d'hydrogène.

Avec les acides il donne des éthers dont le plus important est l'éther β-hexyliodhydrique indiqué plus haut.

---

Nommons en outre deux autres *alcools hexyliques secondaires* formés par hydrogénation de deux acétones isomères de celui que fournit par oxydation l'alcool ci-dessus.

## ALCOOL PINACOLIQUE.

Formule { Équiv. $C^{12}H^{14}O^2$
Atom. $(CH^3)^2 = CH.COH = (CH^3)^2$ ou $(CH^3)^3 \equiv C - CH.OH - CH^3$.

Sorte d'alcool secondaire obtenu par l'hydrogénation de la pinacoline (MM. Friedel et Silva). Il se rapproche beaucoup des alcools tertiaires.

**Propriétés.** — C'est un corps fusible à + 4°, bouillant à + 120-121°.

### PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

L'*éther chlorhydrique* $C^{12}H^{12}(HCl)$ bout vers 113°.

L'*éther iodhydrique* $C^{12}H^{12}(HI)$ distille vers 145° en se décomposant en partie.

Par oxydation on obtient d'abord la *pinacoline* $C^{12}H^{12}O^2$, composé acétonique, bouillant vers + 106°.

Puis un acide qui paraît avoir pour formule $C^{10}H^{10}O^4$ (MM. Friedel et Silva).

## ÉTHYLPROPYLCARBINOL.

Formule { Équiv. $C^{12}H^{14}O^2$ ; Atom. $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^3H^7\end{matrix}\right\rangle CH.OH.$ }

Autre alcool hexylique secondaire, provient de l'hydrogénation de l'acétone formé par distillation d'un mélange de propionate et de butyrate de chaux, ou de butyrate seul.

Cet acétone est un liquide bouillant à + 128°.

**Propriétés.** — L'alcool bout à + 135°.

L'*éther iodhydrique* bout à + 164°.

---

Enfin M. Le Bel a dérivé des hexylènes extraits des pétroles de Pechellbronn un alcool qu'il a désigné sous le nom d'*alcool isohexylique*.

Ce composé, encore peu étudié, passe à la distillation entre 135° et 140°.

Il paraît appartenir à la catégorie des alcools secondaires.

Peut-être faut-il y faire également rentrer l'alcool obtenu par M. Morgan, et dont les propriétés sont à peine connues.

C'est un liquide à odeur poivrée, bouillant entre 125° et 129°.

III.

## ALCOOLS HEXYLIQUES TERTIAIRES.

Les alcools hexyliques tertiaires sont formés par la réaction du zinc méthyle, ou du zinc éthyle, sur les chlorures acides dérivés des acides acétique, butyrique, et isobutyrique. Ils sont au nombre de trois :

### DIÉTHYLMÉTHYLCARBINOL.

Formé au moyen du zinc-éthyle et du chlorure acétique, bout à + 120° (M. Boutlerow).

Par oxydation il donne exclusivement de l'acide acétique.

Son *éther chlorhydrique* bout à + 110°.

### DIMÉTHYLPROPYLCARBINOL.

Formé au moyen du chlorure butyrique, bout à + 115° (M. Boutlerow). Son odeur est légèrement camphrée.

Par oxydation il fournit les acides acétique, propionique et carbonique.

### DIMÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

Formé au moyen du chlorure isobutyrique, possède une odeur de camphre et bout à 118° (MM. Prianitschnikoff et Nachepetian).

Par oxydation il fournit de l'acétone, de l'acide acétique et de l'acide carbonique.

## § VII.

## ALCOOLS HEPTYLIQUES

$C^{14}H^{16}O^2$.

Syn. : *Alcools œnanthyliques* (de οἶνος, vin, et ἄνθος, fleur). — *Heptylols.*

Dans l'état actuel de la science, on admet l'existence de huit alcools heptyliques, dont un primaire, quatre secondaires et trois tertiaires.

### I.

### ALCOOL HEPTYLIQUE PRIMAIRE.

En tout cas, le premier alcool heptylique a été découvert par M. Faget, en 1862, dans l'huile de marc de raisin.

On obtient le même alcool comme produit d'hydrogénation de l'aldéhyde œnanthylique ou *œnanthal*. Si l'on regarde cet aldéhyde comme appartenant à la série normale, il en serait de même de l'alcool (M. Schorlemmer).

Enfin certains chimistes admettent que dans la distillation des ricinolates de potasse ou de soude, il se forme un alcool heptylique dont l'identité avec le précédent n'est pas définitivement établie.

Dans ces diverses réactions, il se produit simultanément divers alcools isomères, aussi la science n'est-elle pas encore bien fixée sur ce point. C'est pourquoi nous nous bornerons à reproduire ci-dessous les principales données que l'on possède actuellement touchant l'alcool heptylique.

**Propriétés.** — C'est un liquide huileux, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le point d'ébullition n'est pas déterminé d'une manière suffisamment exacte. Les observateurs différents donnent des chiffres qui varient de 155° (Faget), à 177° (Staedeler), 178°,5 (Petersen) et même 179° (Wills).

### PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

Par oxydation il fournit de l'acide œnanthylique.
L'*éther chlorhydrique* bout vers + 160°.
L'*éther iodhydrique* bout vers + 202°.
L'*éther acétique* bout vers + 192°.

D'après M. Gutnecht, cet alcool est susceptible de donner naissance à un *acide nitrolique*.

## II.

## ALCOOLS HEPTYLIQUES SECONDAIRES.

On en connaît quatre. Ils ont été peu étudiés.

### AMYLMÉTHYLCARBINOL.

Décrit en 1872 par M. Schorlemmer qui l'a dérivé de l'hydrure d'heptylène.
Il bout à + 162°.
Par oxydation il fournit un acétone qui ne tarde pas à se dédoubler en acides acétique et valérianique.

### ISOAMYLMÉTHYLCARBINOL.

Obtenu par M. Rohn par hydrogénation de l'*isoamylméthylacétone*.
Liquide bouillant vers 150°. Densité 0,82.

**Dérivés.** — L'*éther chlorhydrique* bout à + 137°.
L'*éther iodhydrique* bout à + 173°.
L'*éther acétique* bout à + 167°.

### DIPROPYLCARBINOL.

L'hydrogénation de la *butyrone* $C^{14}H^{14}O^{2}$ donne un alcool $C^{14}H^{16}O^{2}$ bouillant à 150°.
Densité 0,814.

### DIISOPROPYLCARBINOL.

L'hydrogénation de l'*isobutyrone* fournit un alcool secondaire, à odeur de menthe, qui bout à + 132°.
Densité : 0,832 (M. R. Munde).

## III.

## ALCOOLS HEPTYLIQUES TERTIAIRES.

Les alcools heptyliques tertiaires sont un peu mieux connus.

### TRIÉTHYLCARBINOL.

Dans la préparation de l'alcool butylique tertiaire, vient-on à substituer le zinc-éthyle au zinc-méthyle, et le chlorure propionique au chlorure acétique, on obtient un alcool heptylique tertiaire, le *triéthylcarbinol,* au lieu du *triméthylcarbinol,* dans la nomenclature de MM. Kolbe et Boutlerow.

C'est un liquide bouillant à 142°. Oxydé, il donne de l'acide acétique et de l'acide propionique (MM. Prianitschnikoff et Nachepetian).

### DIMÉTHYLISOBUTYLCARBINOL.

En prenant le zinc méthyle et le chlorure de l'acide valérianique ordinaire (qui peut se tirer de l'alcool isobutylique), on obtient le *diméthylisobutylcarbinol,* bouillant à 130° (M. Pawlow).

Par oxydation il fournit les acides acétique et isobutyrique (M. Boutlerow).

### PENTAMÉTHYLÉTHOL.

Si, procédant toujours de la même manière, on emploie le zinc méthyle et le chlorure de l'acide triméthylacétique (isomère de l'acide valérianique) on arrive à un alcool tertiaire différent du triméthylcarbinol en ce que l'une des trois molécules forméniques est elle-même triméthylée. C'est un composé des plus remarquables, il constitue en quelque sorte un type nouveau.

Cet alcool tertiaire cristallise en aiguilles, fusible à 17°.

Il bout à + 132°. Il est très avide d'eau, avec laquelle il forme un hydrate cristallisé, fusible à + 83°.

## § VIII.

## ALCOOLS OCTYLIQUES

$C^{16}H^{18}O^2$.

Syn. : *Octylols.*

Ils appartiennent aux trois catégories des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

I.

## ALCOOL OCTYLIQUE PRIMAIRE.

Rencontré à l'état d'éther acétique dans l'essence d'*Heracleum spondylum* (Ombellifères) par M. Zincke. Il existe aussi, combiné à l'acide butyrique, dans la *Pastinaca sativa*. Il bout à 190-192°.

On ne sait s'il est identique avec l'alcool octylique primaire dérivé du pétrole, mais il est, en tout cas, différent d'un alcool octylique primaire dérivé de l'éther iodhydrique secondaire de l'alcool suivant (M. Schorlemmer). Son étude a été récemment reprise par M. Noeslinger, et développée par M. Eichler.

II.

## ALCOOLS OCTYLIQUES SECONDAIRES.

### ALCOOL CAPRYLIQUE.

Un premier alcool caprylique secondaire a été découvert en 1851, par M. Bouis. Il est appelé aussi *méthylhexylcarbinol*. Ce corps important est plus connu sous le nom d'*alcool caprylique*, qu'on lui réserve généralement. On le retire de l'huile de ricin ou plus exactement de l'acide *ricinolique* $C^{36}H^{34}O^{6}$ qui y est contenu en abondance.

On décompose l'acide ricinolique en le chauffant en présence de la potasse caustique en excès.

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinolique}} + KHO^{2} = \underbrace{C^{20}H^{16}K^{2}O^{8}}_{\text{Sébate de potasse}} + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + H^{2}.$$

La découverte a eu lieu en prenant, non l'acide ricinolique, mais bien la *ricinolamide* $C^{36}H^{35}AzO^{5}$, qui se produit en grande quantité quand on traite l'huile de ricin par l'ammoniaque, en solution alcoolique.

On sait combien la nature de cet alcool a motivé des controverses parmi les chimistes.

M. Kolbe, et après lui M. Schorlemmer, ont beaucoup contribué à le faire considérer comme un alcool secondaire, et il semble bien qu'il en est ainsi, ou tout au moins que la partie principale du produit présente les réactions d'un alcool secondaire.

La formation du méthylœnanthol en particulier, qui est un acétone, leur paraît de nature à faire regarder l'alcool en question comme le méthylhexylcarbinol.

Toutefois, il est bon de ne pas oublier que, dans certains cas, on obtient par oxydation, des quantités notables soit d'aldéhyde caprylique, soit d'acide caprylique $C^{16}H^{16}O^{4}$ (M. Bouis).

Les travaux de M. Schorlemmer, d'autre part, ont fait voir qu'on peut dériver de l'alcool octylique de ricin, non seulement l'octylène $C^{16}H^{16}$ (et l'alcool secondaire, hydrate d'octylène de M. de Clermont), mais aussi un hydrure d'octylène $C^{16}H^{18}$, obtenu au moyen de l'éther iodhydrique $C^{16}H^{16}(HI)$.

Cet hydrure peut être transformé en éther chlorhydrique, puis en éther acétique bouillant à 198-202°, et qui constitue la partie principale du produit.

On saponifie par la potasse alcoolique et on arrive ainsi à un alcool passant entre 180° et 190°.

Cet alcool est un alcool primaire, puisqu'il donne par oxydation un acide de la formule $C^{16}H^{16}O^{4}$, mais d'après M. Schorlemmer cet acide étant différent de l'acide caprylique, l'alcool est lui-même distinct de l'alcool tiré de l'Héracleum qui serait alors l'alcool normal.

On sait que cet alcool de l'Héracleum bout à 190-192° et son éther acétique à 206-208° (Zincke).

Cet ensemble de faits pourrait s'expliquer d'une manière très simple, en admettant que l'alcool octylique de l'huile de ricin contient un mélange d'alcool primaire et d'alcool secondaire, ce dernier étant ou non identique à l'hydrate d'octylène de M. de Clermont.

**Préparation.** — On commence par saponifier l'huile de ricin par la potasse, et on ajoute ensuite un poids de potasse caustique égal à la moitié environ de celui de l'huile; on chauffe avec modération d'abord. La masse se boursoufle, puis s'épaissit. On élève alors la température jusqu'à fusion de la potasse : l'alcool octylique passe à la distillation, et il se dégage de l'hydrogène.

Le résidu renferme une forte proportion de sébate de potasse. Quant on se sert d'un alambic, on interpose entre le réfrigérant et le chapiteau un tube de verre qu'on peut briser dans le cas où la masse boursouflée viendrait à s'engager dans le serpentin, qu'elle pourrait obstruer complètement.

L'alcool obtenu représente environ le cinquième de l'huile employée. Il est mêlé d'octylène et d'autres produits. On rectifie plusieurs fois sur de la potasse, et l'on distille une dernière fois, en recueillant ce qui passe vers 180°.

M. Silva en opérant sur l'huile de *Curcas purgans* a obtenu un alcool bouillant de 178° à 180°, qui paraît identique.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, huileux, doué d'une odeur forte et persistante. Il bout à 180°.

Sa densité à 17° est de 0,823.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

Il forme avec le chlorure de calcium une combinaison cristallisée.

**Réactions.** — L'acide sulfurique donne un acide sulfoconjugué $C^{16}H^{16}(S^{2}H^{2}O^{8})$ *acide octylsulfurique.*

Le sodium forme un alcoolate plus soluble à chaud qu'à froid.

Les agents oxydants fournissent des produits différents suivant les conditions dans lesquelles on se place.

Une oxydation énergique donne naissance aux acides œnanthylique, caproïque et butyrique.

En se servant d'acide azotique étendu, on obtient les acides caprylique et œnanthylique.

L'acide sulfurique et le bichromate donnent à froid le méthylœnanthol, bouillant à 170-172°. A chaud on a les acides caproïque et acétique.

## PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

L'alcool caprylique de l'huile de ricin présente les réactions générales des alcools monoatomiques.

Il s'éthérifie assez facilement.

*Éther chlorhydrique* $C^{16}H^{16}(HCl)$. Point d'ébullition 175°.

*Éther bromhydrique* $C^{16}H^{16}(HBr)$. Point d'ébullition 190°.

*Éther iodhydrique* ($C^{16}H^{16}(HI)$. Point d'ébullition 200-210°.

*Éther nitrique* $C^{16}H^{16}(AzO^6H)$. Point d'ébullition vers 180°.

*Éther acétique* $C^{16}H^{16}(C^4H^4O^4)$. Point d'ébullition vers 194°.

## HYDRATE D'OCTYLÈNE.

Un autre alcool octylique secondaire c'est l'*hydrate d'octylène* de M. de Clermont. On le prépare au moyen de l'octylène $C^{16}H^{16}$, que l'on transforme d'abord en bromhydrate $C^{16}H^{16}(HBr)$ (M. Berthelot), ou en iodhydrate, puis, par double décomposition, en acétate d'octylène

$$C^{16}H^{16}(C^4H^4O^4)$$

qu'on attaque ensuite par la potasse.

L'alcool secondaire ainsi obtenu est incolore, mobile, il bout à + 175°.

Densité à 0° : 0,811.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'oxydation le transforme en acétone ou *méthylœnanthol* $C^{16}H^{16}O^2$, puis en un mélange d'acides caproïque et acétique.

Il se combine difficilement à l'acide chlorhydrique, plus facilement aux acides bromhydrique et iodhydrique, pour donner des éthers qui se décomposent assez rapidement quand on les distille sous la pression normale.

---

On peut vraisemblablement classer aussi parmi les alcools octyliques secondaires les deux alcools suivants :

### TRIÉTHYLÉTOL.

De M. Winogradoff. Liquide bouillant à + 165°.

### ISODIBUTOL.

De M. Boutlerow, qui l'a obtenu par la décomposition du chlorhydrate de diisobutylène par l'oxyde d'argent.

Liquide à odeur camphrée, bouillant vers + 147°.

Certains auteurs le considèrent comme un alcool primaire.

### III.

### ACOOL OCTYLIQUE TERTIAIRE.

Syn. : *Propyldiéthylcarbinol.*

Se prépare au moyen du zinc méthyle et du chlorure butyrique (M. Boutlerow). Il bout à + 150° environ.

## § IX.

## ALCOOLS NONYLIQUES

Formule { Équiv. $C^{18}H^{20}O^2$
{ Atom. $C^9H^{20}O$.

On n'en connaît guère qu'un, l'*hydrate de nonyle* ou *alcool pélargonique*, ou encore *alcool pélargylique.*

Il a été découvert par MM. Pelouze et Cahours qui l'ont dérivé du carbure $C^{18}H^{20}$, hydrure de nonylène, extrait du pétrole d'Amérique.

Cet hydrure transformé en éther chlorhydrique, puis en éther acétique, a fourni par saponification l'alcool nonylique.

C'est un liquide huileux qui distille aux environs de 200°.

## § X.

## ALCOOLS DÉCYLIQUES

Formule { Equiv. $C^{20}H^{22}O^{2}$ / Atom. $C^{10}H^{22}O$.

Syn. : *Alcools capriques.*

1. En 1864, Borodin a décrit sous le nom d'alcool caprique le composé de formule $C^{20}H^{22}O^{2}$ qu'il a obtenu en traitant par l'eau le produit résultant de l'action du sodium sur l'aldéhyde valérianique.

Les propriétés de cet alcool ne sont pas encore suffisamment connues pour que nous entrions ici dans plus de détails. Il bout vers + 203°, et paraît appartenir à la catégorie des alcools secondaires.

Quant à la dénomination d'*alcool rutique* anciennement admise, il faut la faire disparaître de la nomenclature des alcools décyliques. L'alcool rutique a pour formule $C^{22}H^{24}O^{2}$, ainsi qu'on le verra au paragraphe suivant.

2. On a obtenu un autre alcool décylique en partant du diamyle soumis à l'action du chlore. On obtient un éther $C^{20}H^{20}(HCl)$ qui donne par saponification un alcool bouillant vers 212°.

Ses propriétés sont peu connues.

3. Il existe enfin un alcool décylique, découvert par M. Annitow en 1872, en faisant réagir le zinc éthyle sur le chlorure de bromacétyle.

Ce composé paraît appartenir à la catégorie des alcools tertiaires.

Il bout vers 156°.

On trouvera plus loin, parmi les alcools primaires récemment décrits par M. Krafft, un alcool décylique dont le point d'ébullition paraît supérieur à + 203°.

## § XI

## ALCOOL UNDÉCYLIQUE

Formule { Équiv. $C^{22}H^{24}O^{2}$ / Atom. $C^{11}H^{24}O$.

Syn. : *Alcool rutique.*

Le composé aldéhydique contenu en quantité considérable dans l'essence de rue avait éte décrit par Gerhardt sous le nom d'aldéhyde caprique. Il lui attribuait la formule $C^{20}H^{20}O^{2}$.

Et, comme on en peut dériver un alcool par hydrogénation, cet alcool avait tout naturellement reçu le nom d'*alcool caprique*, puis d'*alcool rutique*, attendu qu'il paraissait différer comme origine du produit de M. Borodin.

Depuis lors, on a fini par reconnaître que l'aldéhyde caprique de Gerhardt est un acétone répondant à la formule $C^{22}O^{22}O^{2}$, la *méthylnonylacétone* (Hallwachs, Harbordt, Strecker, etc.).

Par un procédé calqué sur celui de M. Friedel, M. Giesecke a obtenu un alcool *undécylique secondaire* $C^{22}H^{24}O^{2}$, et, en outre, un composé contenant une quantité double de carbone, voisin, selon toute vraisemblance, d'une pinacone.

**Propriétés.** — L'alcool rutique, ou *undécylique secondaire*, est un liquide sirupeux insoluble dans l'eau.

Il distille à + 228-229°.

Sa densité à 0° est de 0,826.

L'acide bromhydrique s'y combine pour donner un éther qui bout vers 192°, mais en même temps il y a dédoublement en acide libre et carbure $C^{22}H^{22}$ ou undécylène.

On a donc bien affaire à un alcool secondaire.

## § XII

## ALCOOL ÉTHALIQUE

Formule { Équiv. $C^{32}H^{34}O^{2}$
Atom. $C^{16}H^{34}O$.

Syn. : *Alcool cétylique. — Éthal.*

Isolé en 1823 par M. Chevreul, au cours de ses recherches sur les corps gras, ce corps a été caractérisé comme alcool par MM. Dumas et Peligot.

On l'extrait du blanc de baleine que l'on fait d'abord cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

Dans cet état il est constitué par un mélange d'éthers (stéarique et margarique principalement), de l'alcool éthalique. On en sépare ce dernier par saponification : opération pénible si l'on suit la méthode ordinaire, mais qui devient beaucoup plus commode, si l'on se place dans les conditions suivantes, indiquées par M. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

Dans 5 parties d'alcool, on dissout à chaud 2 parties de potasse et 4 parties de blanc de baleine purifié. On a de la sorte un liquide homogène qu'il suffit de maintenir pendant deux jours au bain-marie pour que la saponification soit complète.

Au bout de ce temps, les sels de potasse des acides gras sont transformés en sels de chaux par addition ménagée d'une solution aqueuse de chlorure de calcium. Il se forme un magma insoluble qui comprend l'éthal en même temps que les sels

calcaires. On lave et on dessèche. On pulvérise grossièrement et l'on épuise par l'éther qui dissout seulement l'alcool éthalique.

Il ne reste plus qu'à chasser l'éther et à purifier l'éthal par recristallisation dans l'alcool, en présence du noir animal, pour décolorer le produit.

D'après M. Schorlemmer, on obtient l'alcool éthalique, en même temps que le carbure $C^{16}H^{16}$, quand on distille l'acide sébacique en présence de la baryte caustique.

**Propriétés.** — L'alcool éthalique cristallise en lamelles brillantes, nacrées, fusibles à $+49^{0}$.

Il n'a ni odeur ni saveur.

Il bout vers $360^{0}$.

Insoluble dans l'eau, il se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther.

**Dérivés.** — On a décrit différents éthers de l'alcool cétylique, notamment les *éthers chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique*, *nitrique*, *borique*, etc.

L'*éther isocyanhydrique* $C^{34}H^{35}Az$ a été également préparé.

---

Un certain nombre de termes est venu tout récemment s'ajouter à la série des alcools monoatomiques.

Le procédé dont s'est servi M. Krafft, savoir l'hydrogénation des aldéhydes par le zinc en poudre et l'acide acétique cristallisable, puis la saponification de l'éther acétique, lui a permis de préparer les alcools primaires *décylique*, *duodécylique*, *tétradécylique*, *hexadécylique* et *octodécylique*, dont nous transcrivons les propriétés physiques.

Nous évitons à dessein de séparer ces divers alcools dont les origines et le mode de préparation sont tout à fait semblables.

## § XIII

## ALCOOL DÉCYLIQUE

Formules { Equiv. . . . . $C^{20}H^{22}O^{2}$. / Atom . . . . . $C^{10}H^{22}O$.

Liquide épais très réfringent, qui finit par se concréter à froid.

Il se présente alors sous forme de cristaux rectangulaires fusibles à $+7^{0}$.

Point d'ébullition : $+119^{0}$ sous la pression de $15^{mm}$.

La saveur est douceâtre, avec arrière-goût amer.

L'*éther acétique* $C^{20}H^{20}(C^{4}H^{4}O^{4})$ est un liquide réfringent mobile, qui distille à $125^{0}$ sous la pression de $15^{mm}$.

§ XIV

## ALCOOL DUODÉCYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{26}O^{2}$.
Atom. . . . . $C^{12}H^{26}\Theta$.

Ce composé cristallise dans l'alcool en lamelles argentées.

Densité à + 24° : 0,8309 ; à + 99° : 0,7781.

Point de fusion + 24°.

Point d'ébullition + 143° sous la pression de 15$^{mm}$.

L'*éther acétique* bout à + 150° sous la pression de 15$^{mm}$.

§ XV

## ALCOOL TÉTRADÉCYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{30}O^{2}$.
Atom. . . . . . . $C^{14}H^{30}\Theta$.

Obtenu à partir de l'acide myristique, comme le précédent à partir de l'acide laurique.

Densité à + 38° 0,8236 ; à + 99° : 0,7813.

Point de fusion + 38°.

Point d'ébullition + 1670 sous la pression de 15$^{mm}$.

L'*éther acétique* $C^{28}H^{28}(C^{4}H^{4}O^{4})$ est fusible à + 13° et distille à + 176° sous la pression de 15$^{mm}$.

§ XVI

## ALCOOL HEXADÉCYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{34}O^{2}$.
Atom. . . . . $C^{16}H^{34}\Theta$.

Obtenu à partir de l'acide palmitique, il cristallise dans l'alcool en lames argentées, fusibles à + 49°5.

Point d'ébullition + 200° sous la pression de 15$^{mm}$.

Il est identique avec l'alcool cétylique du blanc de baleine (V. p. 128) qui est ainsi caractérisé définitivement comme alcool primaire.

## § XVII

# ALCOOL OCTODÉCYLIQUE

Formule { Équiv . . . . . . $C^{36}H^{38}O^{2}$.
Atom . . . . . . $C^{18}H^{38}O$.

Cet alcool a été obtenu par l'hydrogénation de l'aldéhyde stéarique.

On dissout cet aldéhyde dans l'acide acétique, et l'on maintient en ébullition dans un appareil à reflux en présence de zinc en poudre pendant une quinzaine de jours

$$\underbrace{C^{36}H^{36}O^{2}}_{\text{Aldéhyde stéarique.}} + H^{2} = \underbrace{C^{36}H^{38}O^{2}}_{\text{Alcool octodécylique.}}$$

L'alcool formé se combine à l'alcool acétique pour former un éther acétique qui constitue le produit de la réaction.

Cet *éther octodécylacétique* $C^{36}H^{36}(C^{4}H^{4}O^{4})$, facilement saponifiable par la potasse alcoolique, fond à + 31°.

Il sert à régénérer l'alcool.

**Propriétés.** — Ce dernier est en lamelles argentées, fusibles à + 59°.

Il bout à + 210° sous une pression de 15mm de mercure.

Sa densité à + 59° est 0,8124 ; à + 99°,1 elle est de 0,7849 (M. Krafft).

## § XVIII

# ALCOOL CÉROTIQUE

Formule { Équiv . . . . . $C^{54}H^{56}O^{2}$.
Atom. . . . . . $C^{20}H^{56}O$.

Syn. : *Cérylique*.

L'alcool cérotique correspond à l'acide cérotique $C^{54}H^{54}O^{4}$ ou *cérine* qui se rencontre dans la cire d'abeilles. Il a été découvert par M. Brodie, en 1848.

Dans la cire de Chine, l'alcool est combiné à l'acide et il suffit de les séparer par saponification. Toutefois l'opération est assez difficile à effectuer d'une manière complète.

**Propriétés.** — C'est un corps solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles de pétrole.

**Dérivés.** — Il forme, avec les acides des éthers, parmi lesquels on peut citer l'*éther cérotylsulfurique* et l'*éther cérotique*, produit naturel contenu dans la cire

de Chine. On l'a rencontré aussi dans la cire de Carnauba (Maskelyne), et dans la cire de pavot (Hesse).

D'après de récentes observations, cet alcool, ou son isomère, existe dans la cire brunâtre du *Ficus gummiflua* (Kessel).

§ XIX

## ALCOOL MÉLISSIQUE

Formule { Équiv. . . . . . $C^{60}H^{62}O^2$.
Atom . . . . . . $C^{30}H^{62}O$.

Syn. : *Alcool myricique.*

Découvert par M. Brodie dans la cire d'abeilles.

Cette substance fond aux environs de 62°.

Le traitement par l'alcool bouillant la sépare en divers principes immédiats :

La *céroléine;*

La *cérine* ou *acide cérotique* $C^{54}H^{54}O^4$;

La *myricine* ou *éther mélissi margarique* $C^{60}H^{60}(C^{32}H^{32}O^4)$. La myricine est presque insoluble dans l'alcool, même bouillant, ce qui permet de la séparer commodément.

Après purification par cristallisation dans l'éther, la myricine fond à + 72°. C'est elle qui fournit l'alcool mélissique. Il suffit de traiter à chaud par une solution alcoolique de potasse qui s'empare de l'acide margarique.

Par refroidissement l'alcool mélissique se dépose. On le sépare et le fait recristalliser dans la benzine.

M. Story Maskeline et M. Pieverling pensent avoir rencontré ce même alcool mélissique dans la *cire de Carnauba.*

**Propriétés.** — Il se présente en aiguilles soyeuses fusibles vers + 86°.

**Dérivés.** — On a pu en dériver jusqu'à présent les éthers *chlorhydrique, iodhydrique* et *sulfhydrique* et diverses bases ou Myricylamines.

---

La série des alcools monoatomiques saturés s'étend probablement encore au delà de l'alcool mélissique.

De récentes expériences, dues à M. Schalfejeff, donnent à supposer que l'acide cérotique de M. Brodie contient d'autres corps que celui qui répond à la formule $C^{54}H^{54}O^4$.

Par précipitation fractionnée au moyen des sels de plomb, cet auteur paraît avoir isolé un acide de formule $C^{68}H^{68}O^4$ auquel, par suite, correspondrait un alcool de formule $C^{68}H^{70}O^2$.

---

## BIBLIOGRAPHIE.


ABELJANZ. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1871, p. 623 et 985.
ALEXEJEF. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 1442.
ALVARO REYNOSO. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXVIII, p. 385.
ALVARO REYNOSO. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVIII, p. 385.
ARONSTEIN. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1881, p. 607.
BALARD. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XII, p. 294.
BALDIANO. — *Gaz. Chim. ital.*, t. VI, p. 229.
BARDY ET BORDET. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 531, et t. XXXII, p. 4.
BARBAGLIA. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1873. p. 910.
BARTH. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIX, p. 216.
BAUMSTARK. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXL, p. 75.
BÉCHAMP. — *Comptes Rendus*, t. XL, p. 944.
BÉCHAMP. — *Comptes Rendus*, t. XLIVI, p. 558.
BECHI. — *Comptes Rendus*, t. LXII, p. 397.
BEHREND. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 1334.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LII, p. 97.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVI, p. 180.
BERTHELOT. — *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 1039.
BERTHELOT. — *Comptes Rendus*, t. XXXIII, p. 210.
BERTHELOT. — *Comptes Rendus*, t. XL, p. 102.
BERTHELOT. — *Comptes Rendus*, t. XLIV, p. 1350.
BERTHELOT. — *Comptes Rendus*, t. LVI, p. 700, 871, 1131 et 1168.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIII, p. 399.
BERTHELOT. — *Compes Rendus*, t. XLIV, p. 1350, 1857.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIII, p. 385.
BERTHELOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXIII, p. 295.
BERTHELOT. — *Comptes Rendus*, t. LVI, p. 1131.
BERTHELOT. — *Comptes Rendus*, t. LVII, p. 797.
BERTHELOT ET PEAN DE SAINT-GILLES. — *Comptes Rendus*, t. LV, p. 210 et 324.
BERTHELOT ET PEAN DE SAINT-GILLES. — *Comptes Rendus*, t. LVI, p. 393, 648.
BLACHY. — *Journ. de Pharm. et de Chim.* (4), t. IX, p. 289.
BOETTGER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 124.
BOLAS ET GROVES. — *Chem. Soc. Journ.* (2), t. IX, p. 784.
BORODIN. — *Journ. für prak. Chem.*, t. XCVIII, n. 23, p. 425.
G. BOUCHARDAT. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 40.
BOUIS. — *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. XLIV, p. 77.
BOUIS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIV, p. 77, 1851, et t. XLVIII, p. 99.
BOUTLEROW. — *Zeitschrift für Chem.*, 1867, p. 367.
BOUTLEROW. — *Soc. Ch.*, t. II, p. 106 ; t. V, p. 19 ; t. VIII, p. 486 ; t. XVI, p. 302 ; et t. XVII, p. 302.
BOUTLEROW. — *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 22.
BOUTLEROW. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 165.
BOUTLEROW. — *Soc. Chim.*, t. V, p. 17.
BOUTLEROW. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 1687.
BOUTLEROW. — *Zeitschrift für Chem.*, nouv. série, t. III, p. 367.
BOUTLEROW ET OSSOKINE. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLV, p. 265.
BRODIE. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1848, t. LXII, p. 201.
BRODIE. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXI, p. 145.
BROWN. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1877, p. 1605.
BUFF. — *Ann. der Chem. und Ph. Supp.*, t. V, p. 250.
CAHOURS — *Comptes Rendus*, t. XXXIX, p. 254.
CAHOURS. — *Comptes Rendus*, t. XXXI, p. 142.
CAHOURS. — *Comptes Rendus*, t. LXXVI, p. 133, 748 et 1338.
CAHOURS. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXX, p. 81, et t. LXXV, p. 193.
CAHOURS. — *Comptes Rendus*, t. LXXXVII, p. 1403.
CAHOURS ET DEMARÇAY. — *Comptes Rendus*, t. LXXXIII, p. 688.

Cahours et Demarçay. — *Comptes Rendus*, t. LXXXVIII, p. 1112.
Carius. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p 209.
Caventou. — *Comptes Rendus*, t. LII, p. 1330.
Champion. — *Comptes Rendus*, t. LXXIII, p. 373.
Chancel. — *Comptes Rendus*, t. XXXVIII, p. 410, et t. LXVIII, p. 659 et 726.
Chapmann. — *Soc. Chim.*, t. XIV, p. 55.
Chapmann et Schmidt. — *Chem. Soc. Journ.* (2), t. V, p. 301.
Claesson. — *Bull. Chim. Soc.*, t. XXXIV, p. 50.
Claus et Kuhtze. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 532.
Claus et Kurl. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 660.
Ph. de Clermont. — *Thèses de Doctorat ès-sciences.* Paris, 1870.
Cloez. — *Comptes Rendus*, t. LIII, p. 1220.
Cloez. — *Comptes Rendus*, t. XLVIII, p. 642.
Councler. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1878, p. 1107.
Cross. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1877, p. 1601.
Dachauer. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 269.
Dale et Gladstone. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LVIII, p. 121.
Dancer. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. XVII, p. 222.
Debus. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIX, p. 216, et t. LII, p. 214.
Demole. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 710.
Deville. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. V, p. 139.
Dumas. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXI, p. 314.
Dumas et Péligot. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXI, p. 193.
Dumas et Péligot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), LVIII, p. 5.
Dumas et Stas. — *Ann. de Chim. et de phys.*, t. LXXIII, p. 118 et 158.
Eichler. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1879, p. 1879.
Eltekoff. — *Deutseh. Chem Ges.*, t. VI, p. 1258.
Eltekoff. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1873, p, 1258.
Erlenmeyer. — *Ann. der Chem. und Pharm. Suppl.*, t. V, p. 337.
Erlenmeyer. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 119.
Erlenmeyer. — *Zeitschrift für Chem.*, p. 362 et 673, 1861.
Erlenmeyer. — *Soc. Chim.*, t. XV, p. 90, et XVII, p. 169.
Erlenmeyer. — *Zeitschrift für Chem.*, 1865, p, 260.
Erlenmeyer. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1870, p. 897.
Erlenmeyer et Kriechbaumer. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 699.
Erlenmeyer et Tscheppe. — *Zeitschrift für Chem.*, 1868, p. 343.
Erlenmeyer et Wanklyn. — *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. LXV, p. 364.
Erlenmeyer et Wanklyn. — *Ann. Chim. et Phys.*, t. LXVIII, p. 503.
Faget. — *Comptes Rendus*, t. XXXXVI, p. 730.
Faget. — *Soc. Chim.*, 1862, p. 59.
Fittig, Kœnig et Schaeffer. — *Zeitschrift für Ch.* (2), t. IV, p. 44.
A. Fitz. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 1348.
Flavitsky. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 1650.
Flavitzky. — *Soc. Chim.*, t. XIX, p. 309.
Franchimont et Zincke. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1871, p. 823.
Franckland. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIV, p. 41.
Freund. — *Soc. Chim.*, t. XXVI, p. 78.
Friedel. — *Comptes Rendus*, t. LXXXIV, p. 247.
Friedel. — *Comptes Rendus*, t. LV, p. 53.
Friedel. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XVI, p. 379.
Friedel. — *Comptes Rendus*, t. LXXXI, p. 152 et 236.
Freund. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XIII, p. 25.
Friedel et Silva. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 3.
Friedel et Crafts. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. IX, p. 5.
Friedel et Silva. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 481.
Gay-Lussac. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XCV, p. 311.
Geibel et Buff. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLV, p. 110.
Geuther et Scheitz. — *Zeitschrift für Chem.*, 1868, p. 378.
Gerhardt. — *Revue scientifique*, 1852, p. 29.
Gerhardt. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 363.
Gerhardt. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXIV, p. 103.
Gerlich. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 651.
Giesecke. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 95, 1871.

Girard et Chapoteaut. — *Bull. Soc. chim.* (2), t. VIII, p. 349.
Gladstone et Tribe. — *Journ. Chem. Soc.*, t. XI, p. 961.
Gorgeu. — *Comptes Rendus*, t. XXXIII, p. 690.
Gorup-Besanez et F. Grimm. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVII, p. 275.
Gould. — *Chem. Soc. Journ.*, t. VII, p. 311.
Graham. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. III, p. 24.
Grabowsky et A. Saytzeff. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1873, p. 1258 et 1874, p. 1650.
Grimshaw. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1873, p. 74.
Gustawson. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1877, p. 1102.
Hemilian. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 661.
Hennel. — *Philos. transactions*, 1856, p. 240.
Henry. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, p. 510.
Henry. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1869, p. 497.
Henry. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 455.
Heusser. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLI, p. 249.
Hoffmann. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874. p. 508.
H. Jahn. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1880, p. 983.
Kane. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XIX, p. 164.
Kannonikoff et Saytzeff. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 1750.
Kaschirsky. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 539.
Kékulé et Schrotter. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1879, p. 2279.
Kessel. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1878, p. 2112.
Kessel. — *Deutsch, Chem. Ges.*, 1874, p. 291.
F. Krafft. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1883, p. 1722.
Kraffts et Merz. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 1045 et 1296.
Kraut. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI, p. 323.
Krell. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1871, p. 1310.
Krœmer. — *Deutsh. Chem. Ges.*, 1880, p. 1000.
Krœmer et Grodski. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 1495.
Krœmer et Grodski. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 1928.
Krœmer et Pinner. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1869, p, 401 et 1871, p. 787.
J. Kroemer. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 252.
Kopp. — *Ann. de Poggend.*, t. LXXII, p. 1.
Kuhlmann. — *Comptes Rendus*, t. IX, p. 496.
Kuhlmann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIII, p. 213.
Kurtz. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXI, p. 205.
Lauth. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 274 et 354.
Le Bel. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 167.
Le Bel. — *Comptes Rendus*, t. LXXXVII, p. 213, et t. XLI, p. 296.
Le Bel. — *Comptes Rendus*, t. XLI, p. 296, et t. LXXXVII, p. 213.
Le Bel et Greene. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 50.
Leroy. — *Comptes Rendus*, t. XXI, p. 371.
Lieben. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 228.
Lieben — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 282.
Lieben. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 280.
Lieben et Rossi. — *Comptes Rendus*, t. LXXI, p. 369.
Lieben et Rossi. — *Comptes Rendus*, t. LXVII, p. 1222.
Lieben et Rossi. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 205.
Lieben et Rossi. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVII, p. 293.
Limpricht. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XLIII, p. 490.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLV, p. 38.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 249.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXI, p. 178 et 190.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 251.
Linnemann et Zotta. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXII, p. 3.
Linnemann. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1877, p. 1111.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*. t. CXXXVI, p. 39.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXII, p. 12.
De Luynes. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. II, p. 418.
Maly. — *Zeitschrift für Chem.*, 1869, p. 345.
Marchand. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XV, p. 7.
Markownikoff. — *Soc. Chim.*, t. XIII, p. 435.
Maumené. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 243.

MAZUROWSKA. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 60.
MENSCHUTKINE. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 343.
MENDELEJEF. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLX, p. 249.
MEYER, BARBIERI ET FORSTER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1877, p. 130.
MEYER ET FORSTER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 535.
MEYER ET CHOJNACK. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 1035.
MEYER ET LOCHER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 787.
MILLON. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. VIII, p. 280.
MITSCHERLICH. — *Ann. de Chim. et Phys.* (3), t. VII, p. 12.
MOESLINGER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 998.
MORGAN. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 1793.
MOSCHNIN. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVII, p. 111.
MUNCH. — *Deutsch. Chem. Ges.*, t. VII, p. 1371.
R. MUNDE. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 1370.
MYLIUS. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 978.
NACHEPETIAN. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1871, p. 478.
NAPIER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX p. 122.
NIEDERIST. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 266.
NIEDERIST. — *Liebig's Ann.*, t. CLXXXVI, p. 388.
ORLOWSKY. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 333.
PASTEUR. — *Comptes Rendus*, t. XLI, p. 296.
PASTEUR. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVIII p. 323.
PAWLOW. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 729,
PÉLIGOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXII, p. 208.
PÉLIGOT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXXIII, p. 219.
PELOUZE ET CAHOURS. — *Comptes Rendus*, t. LIV, p. 1241, et t. LVI, p. 505.
PELOUZE ET CAHOURS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. I, p. 5.
PELOUZE ET CAHOURS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. I, p. 5.
PERROT. — *Comptes Rendus*, t. XLVII, p. 350.
PETERSEN. — *Rép. de Chimie pure*, t. III, p. 480.
J. PIERRE ET PUCHOT. — *Comptes Rendus*, t. LXXV, p. 1444, et t. LXXVI, p. 1332.
PIERRE ET PUCHOT. — *Comptes Rendus*, t. LXIX, p. 27 et 509.
PIEVERLING. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 177.
J. PIERRE ET PUCHOT. — *Comptes Rendus*, t. LXIX, p. 266.
POPOFF. — *Soc. Chim.*, t. IX, p. 471.
L. PRUNIER. — *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 1603.
QUET. — *Comptes Rendus*, t. XLVI, p. 903.
RAILTON. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. VI, p. 205.
RENARD. — *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 105 et 206.
REYMANN. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 128.
RIBAN. — *Soc. Chim.*, t. XIV, p. 98, et t. XV, p. 3.
RICHE ET BARDY. — *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 1076.
RICHE ET BARDY. — *Comptes Rendus*, t. LXXXII, p. 768.
RŒMER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, t. VI, p. 784 et 1101.
ROHN. — *Deutsch. Chem. Ges* , 1878, p. 252.
ROMEI. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 122.
ROSSI. — *Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 176, 1865
ROSSI. — *Comptes Rendus* t. LXX, p. 129.
RUDNEFF. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 888.
RUFF. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, *Suppl.*, t. V, p. 250.
SALESSKY. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 91.
TH. DE SAUSSURE. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXII, p. 226.
TH. DE SAUSSURE. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXXIX, p. 273.
SAYTZEFF. — *Zeitschrift für Chem.*, 1870, p. 105.
SAYTZEFF. — *Zeitschrift für Ch.*, t. VI, p. 107.
SCHMIDT. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1881, p. 1850.
SCHORLEMMER. — *Proc. Roy. Soc.*, t. XVII, p. 372.
SCHORLEMMER. — *Soc. Chim.* (2), t. XII, p. 358.
SCHORLEMMER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1870, p. 615, et 1872, p. 298.
SCHORLEMMER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 298.
SCHORLEMMER. — *Soc. Chim.*, t. I, p. 188, 1864, et t. VI, p. 361.
SCHORLEMMER. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. XVI, p. 219.
SCHORLEMMER. — *Soc. Chim.*, t. XIV, p. 251.

Schorlemmer. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1870, p. 500.
Schwartz. — *Dingl. pol. J.*, t. CLXIX, p. 377.
Schweizer. — *Ann. de Pogg.*, t. XLIII, p. 596, et t. XLIV, p. 323.
Sell et Saltzmann. — *Deutsch. Chem. Ges.*, t, VII, p. 496.
Siersch. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 261.
Siersch. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 261.
Silva. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 529.
Silva. — *Soc. Chim.*, t. XII, p. 227 et 116, et t. XIII, p. 27.
Silva. — *Soc. Chim.*, t. XI, p. 41.
Silva. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIV, p. 482, et t. XXV, p. 529.
Simon. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1879, p. 2181.
Sobrero et Selmi. — *Comptes Rendus*, t. XXXIII, p. 67.
Squire. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. VII, p. 108.
Staedeler. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 241.
Stas. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIII, p. 128.
Story Masckelyne. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 382.
Taylor. — *Philosoph. Magaz.*, t. LX, p. 315.
Tellier. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, p. 226.
Tiemann et Friedlander. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1881, p. 1972.
Tollens. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1881, p. 1950.
Tollens. — *Zeitschrift für Ch.*, t. VI, p. 457.
Tschaikowsky. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 330.
Ure. — *Phil. Magaz.*, t. XIX, p. 511.
Van Baumhauer. — *Comptes Rendus*, t. L, p. 591.
Vincent et Delachanal. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 481.
Wagner et Saytzeff. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXV, p. 351.
Gr. Williams. — *Phil. trans.*, 1858, p. 199.
Willians. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 1135.
Williamson. — *Philosoph. Magaz.*, t. XXXVIII, p. 350.
Wiliamson. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXXIX, p. 273.
Wills. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. VI, p. 307.
Winogradoff. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1877, p. 409.
Wischneyradsky.
Wurtz. — *Comptes Rendus*, t. XXII, p. 303.
Wurtz — *Comptes Rendus*, t. LIV, p. 915.
Wurtz. — *Comptes Rendus*, t. LVIII, p. 971.
Wurtz. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLII, p. 129.
Wurtz. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. II, p. 294.
Wœhler. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, p. 376.
Zeize. — *Ann. de Poggend.*, t. XXI, p. 497.
Zincke. — *Soc. Chim.*, t. XII, p. 144.

## ALCOOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS

Les alcools monoatomiques précédemment décrits peuvent être considérés comme dérivés des carbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$, ou encore éthyléniques $C^{2n}H^{2n}$, par substitution ou addition des éléments de l'eau dans la molécule du carbure. Ils sont saturés d'hydrogène.

D'autres alcools peuvent être formés aux dépens de carbures non saturés ou moins riches en hydrogène que les précédents.

Leur formule générale est $C^{2n}H^{2n-2p}O^2$ et, suivant qu'on donnera à $p$ des valeurs variables, on aura les différentes séries dont les noms suivent :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $p=0$ | Formule | générale | $C^{2n}H^{2n}O^2$ | : Série acétylique, |
| $p=1$ | — | — | $C^{2n}H^{n2-2}O^2$ | : Série camphénique, |
| $p=2$ | — | — | $C^{2n}H^{2n-4}O^2$ | — — |
| $p=3$ | — | — | $C^{2n}H^{2n-6}O^2$ | : Série benzénique, |
| $p=4$ | — | — | $C^{2n}H^{2n-8}O^2$ | : Série cinnaménique, |
| $p=5$ | — | — | $C^{2n}H^{2n-10}O^2$ | — — |

etc.

Chacune de ces séries fera l'objet d'un chapitre distinct.

# CHAPITRE II

## ALCOOLS ACÉTYLIQUES

Formule générale $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Ce groupe d'alcools comprend l'alcool allylique dont les propriétés offrent un intérêt de premier ordre. Mais la série est loin d'être complète et nous n'aurons à cet égard rien de comparable à la série des alcools monoatomiques saturés.

Les formules décomposées pourraient s'écrire très simplement en substituant le carbure $C^{2n}H^{2n}$ au carbure $C^{2n}H^{2n+2}$ qui nous a servi pour les alcools forméniques.

Nous n'insisterons pas sur ces formules développées, qui ne nous fourniraient d'ailleurs pas le moyen d'établir des comparaisons de quelque importance.

Parmi les alcools acétyliques, en effet, nous trouvons l'alcool acétylénique ou *hydrate d'acétylène* $C^4H^4O^2$ de M. Berthelot.

L'alcool allylique.

L'alcool $C^{10}H^{10}O^2$ dérivé de l'isoprène par M. G. Bouchardat et son isomère l'éthylvinylcarbinol.

L'alcool $C^{12}H^{12}O^2$ de M. Destrem.

L'alcool mentholique.

L'histoire chimique de ces alcools, rapprochés par les analogies de formule, n'est pas encore très développée, sauf pour l'alcool allylique, le plus important de beaucoup, et presque le seul dont les dérivés aient été étudiés d'une manière complète.

§ I

## ALCOOL ACÉTYLIQUE

Formule { Équiv . . . . . . . $C^4H^4O^2$.
Atom. . . . . . . . $\text{Є}^2H^5\text{Θ}H$.

Syn. : *Hydrate d'acétylène.*

M. Berthelot l'a dérivé de l'acétylène en traitant par l'eau l'acide acétylsulfurique, préparé au moyen de l'acétylène et de l'acide sulfurique monohydraté

Parmi les produits de la réaction, ce savant a pu réaliser un corps dont la fonction est alcoolique puisqu'il est susceptible de former des éthers, notamment des éthers acétique et benzoïque.

L'hydrate d'acétylène n'a pas été encore étudié d'une manière circonstanciée.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore.

Il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther.

§ II

## ALCOOL ALLYLIQUE

Formule { Équiv. . . . . . . . $C^6H^4(H^2O^2)$.
Atom . . . . . . . . $\text{Є}H^2{=}\text{Є}H{-}\text{Є}H^2.\text{Θ}H$.

L'étude des premiers composés allyliques remonte à 1844, époque à laquelle M. Wertheim a décrit les essences d'ail et de moutarde.

Plus tard, en 1855, MM. Berthelot et de Luca ont préparé en partant de la glycérine, l'éther allyliodhydrique composé des plus importants, puisque c'est lui, on peut le dire, qui a permis la reproduction synthétique de tous les corps de la série formés jusqu'à ce jour par voie de synthèse.

C'est aussi le point de départ de la découverte de l'alcool allylique $C^6H^6O^2$ que l'on doit à MM. Cahours et Hoffmann.

Cette méthode, en quelque sorte générale pour la série, consiste à effectuer la double décomposition entre l'éther allyliodhydrique $C^6H^5I$ (ou propylène iodé) et un sel d'argent, ce qui fournit les éthers allyliques proprement dits. Parfois même on prend tout simplement un sel de potassium (sulfure, sulfocyanure, etc.), en solution dans l'alcool.

**Préparation.** — A l'origine, l'alcool allylique a été obtenu par MM. Cahours et Hoffmann en traitant le propylène iodé par l'oxalate d'argent en présence de l'éther.

$$\underbrace{2(C^6H^5I)}_{\text{Éther allyliodhydrique.}} + \underbrace{C^4Ag^2O^8}_{\text{Oxalate d'argent.}} = \underbrace{2(AgI)}_{\text{Iodure d'argent.}} + \underbrace{(C^6H^4)^2C^4H^2O^8}_{\text{Éther allyloxalique.}}$$

L'éther oxalique était ensuite décomposé par l'ammoniaque, ce qui fournissait de l'oxamide et de l'alcool allylique.

La réaction est plus facile à exécuter en substituant l'acétate d'argent à l'oxalate et saponifiant ensuite par la potasse. On a ainsi :

$$1^o\ C^6H^4(HI) + C^4H^3AgO^4 = AgI + C^6H^4(C^4H^4O^4)\ ;$$

$$2^o\ C^6H^4(C^4H^4O^4) + KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^6H^4(H^2O^2).$$

On peut aussi, comme l'ont fait MM. Huebner et Mueller, faire agir le sodium sur une solution éthérée de dichlorhydrine glycérique.

Ces modes de formation, comme on voit, vont toujours chercher leur origine dans un composé glycérique.

La préparation la plus usitée, comme aussi la plus productive, prend comme point de départ la glycérine elle-même, ou plutôt de son éther formique ; elle a été proposée par MM. Tollens et Henninger qui conseillent d'opérer de la manière suivante :

On chauffe 4 parties de glycérine avec 1 p. d'acide oxalique cristallisé. Jusqu'à 190° il distille de l'acide formique et il se dégage de l'oxyde de carbone. A partir de 190° le dégagement gazeux qui s'était ralenti se ranime, mais désormais c'est de l'acide carbonique qui se dégage et de l'alcool allylique qui distille. On change de récipient et on recueille ce qui passe entre 190° et 260°. Le résidu peut servir à une nouvelle opération.

Le produit recueilli dans le récipient est fractionné à son tour, et dès qu'on en a distillé les deux tiers, on ajoute du carbonate de potasse qui sépare une couche huileuse, où se rassemble l'alcool allylique.

Ce liquide huileux, dans lequel se rencontrent beaucoup d'impuretés, est mis en contact avec de la potasse caustique en poudre grossière, et on agite le tout pour détruire l'acroléine et saponifier l'éther allylformique.

On rectifie à nouveau sur la potasse et sur de la baryte anhydre.

Le rendement atteint environ le cinquième en poids de l'acide oxalique employé.

Dans cette opération il se produit d'abord de l'acide formique et de l'oxyde de carbone (V. Acide formique), mais bientôt l'acide se combine à la glycérine pour

donner une formine, qui commence à se décomposer à partir de 190° en acide carbonique et alcool allylique qui distille, mêlé à de l'éther allylformique provenant de l'action des deux corps qui se rencontrent en quelque sorte à l'état naissant.

On constate, en outre, la présence de traces de phénol, d'alcool isopropylique, d'éther glycérique, de monoallyline et de produits dérivés de l'acroléine.

Enfin, dans ces temps derniers, on a signalé la présence de produits allyliques et d'alcool allylique dans les résidus de la préparation de l'esprit-de-bois.

En séchant sur la potasse et la chaux caustique ce qui passe entre 80° et 100°, on en peut extraire l'alcool allylique comme produit accessoire. Cette formation est surtout intéressante en ce que l'alcool allylique provient ici d'une source autre que les dérivés proprement dits de la glycérine.

**Propriétés.** — L'alcool allylique est un liquide incolore, mobile, à odeur alliacée et irritante.

Il se coagule à — 54° et bout à + 97°.

Sa densité à 0° est de 0,871 ; à 25° elle est de 0°,85.

Il est miscible en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — Par oxydation l'alcool allylique donne naissance à l'*aldéhyde allylique* ou *acroléine* $C^6H^4O^2$, qui peut également être considéré comme aldéhyde de la glycérine.

En prolongeant l'action des oxydants (bichromate et acide sulfurique), on arrive à l'*acide acrylique* $C^6H^4O^4$.

C'est donc un alcool comparable aux alcools primaires de la série forménique.

L'hydrogénation, suivant les méthodes qui servent, donne l'alcool propylique normal, ou son isomère l'alcool isopropylique.

## ÉTHERS ALLYLIQUES

Ils sont nombreux et intéressants. Étudiés principalement par MM. Wertheim, Zinin, Berthelot et de Luca, Cahours et Hoffmann, etc., ils correspondent, terme pour terme, aux éthers de l'alcool ordinaire dont ils diffèrent simplement par la présence de $C^2$ en plus.

### Acide allylsulfurique $C^6H^4(S^2H^2O^8)$.

Découvert par MM. Cahours et Hoffmann. Son sel de baryte cristallise.

Les éthers **allylchlorhydrique** $C^6H^5Cl$ et **allylbromhydrique** $C^6H^5Br$, ont été découverts par MM. Cahours et Hoffmann.

Ils sont isomères avec le *propylène chloré* et le *propylène bromé*.

## Éther allyliodhydrique $C^6H^5I$.

Syn. : *Iodure d'allyle. — Propylène iodé.*

Nous avons eu occasion déjà de faire remarquer que c'est le point de départ de la formation artificielle de tous les composés de la série, il est donc nécessaire d'entrer à ce sujet dans quelques détails.

Il a été découvert en 1855 par MM. Berthelot et Luca, qui l'ont obtenu par un procédé demeuré classique.

**Préparation.** — On prépare d'abord de l'iodure de phosphore, en dissolvant une partie de phosphore dans du sulfure de carbone, ajoutant peu à peu 8 p. d'iode et chassant le dissolvant par distillation dans un courant d'acide carbonique.

A cet iodure de phosphore, resté dans la cornue, on mêle un poids égal de glycérine sirupeuse. Bientôt la réaction se déclare, elle est d'abord très vive, on l'achève par une douce chaleur.

Une opération effectuée sur 100 grammes de glycérine donne environ 60 grammes d'éther allyliodhydrique.

Il se dégage un peu de propylène, et il reste dans la cornue un peu de phosphore rouge, d'iode et les acides du phosphore combinés à l'excédent de la glycérine.

La réaction peut se représenter ainsi :

$$2(C^6H^8O^6) + PhI^2 = C^6H^5I + I + H^2O^2 + C^6H^6O^4(PhO^5,HO).$$

Dans le but d'augmenter le rendement, on a récemment proposé quelques modifications au procédé de MM. Berthelot et de Luca. Voici comment conseillent d'opérer MM. Saytzeff et Cannonnikoff :

On mélange, dans une grande cornue tubulée, munie de son récipient également tubulé, 3 kilogrammes d'iode; on fait passer un courant d'acide carbonique puis on ajoute avec précaution, d'abord 600 grammes de phosphore. La réaction, très vive au début, se modère, et, finalement, on ajoute le phosphore en gros morceaux et même on s'aide d'une légère chaleur. Quand tout le phosphore est introduit on distille jusqu'à ce que la matière devienne écumante. Pour entraîner les dernières portions d'iodure on peut faire passer un courant de vapeur d'eau.

De la sorte le rendement atteint et même dépasse le poids d'iode employé (1100 à 1150 grammes par kilogrammes d'iode).

L'éther ainsi préparé retient toujours un peu d'éther isopropyliodhydrique.

On peut obtenir également l'éther allyliodhydrique en procédant au moyen de l'alcool allylique, comme on le fait, pour l'alcool ordinaire (MM. Cahours et Hoffmann), mais, pour l'avoir tout à fait pur, il faut opérer en présence d'un excès d'alcool allylique.

**Propriétés.** — L'éther allyliodhydrique récemment préparé est incolore, altérable à la lumière, possédant une odeur alliacée irritante. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa densité à 16° est + 1,789. Il bout à 101°.

Par hydrogénation on obtient du propylène $C^6H^6$ ; dans ce cas on emploie le mercure et l'acide chlorhydrique :

$$C^6H^5I + HCl + 2\,(Hg^2) = C^6H^6 + Hg^2Cl + Hg^2I,$$

méthode qui a permis à M. Berthelot de préparer l'alcool et les éthers isoproques.

L'hydrogénation peut s'effectuer au moyen du couple zinc-cuivre (M. Gladstone), ou même par le zinc seul.

On a ainsi un dégagement de propylène pur.

Quand on soumet l'éther allyliodhydrique à l'action du sodium, on obtient l'allyle, conformément à l'équation suivante :

$$2(C^6H^5I) + Na^2 = 2NaI + \underbrace{C^6H^4(C^6H^6}_{\text{Allyle.}}$$

L'action du brome sur l'éther allyliodhydrique est des plus curieuses.

Quand on met ce produit en présence d'une fois et demie son poids de brome, il y a séparation d'iode et l'on obtient le composé, connu sous le nom de *tribromure d'allyle* ou *isotribromhydrine* $C^6H^5Br^3$, isomère avec le bromure de propylène bromé.

Cette isotribromhydrine bout à 217°-218°, elle se solidifie vers 10°. Elle a permis à M. Wurtz de faire la synthèse partielle de la glycérine, en passant par l'éther acétique.

Les autres éthers allyliques ont été obtenus principalement par double décomposition au moyen du composé précédent.

Signalons en premier lieu, parmi ces éthers, ceux qu'on obtient avec les alcools ou éthers mixtes.

L'**éther allylique** (ou *allylallylique*) $C^6H^4(C^6H^6O^2$, est un liquide volatil à 85°.

L'**éther éthylallylique** $C^4H^4(C^6H^6O^2)$, bouillant à 63°.

L'**éther amylallylique** $C^{10}H^{10}(C^6H^6O^2)$, bouillant à 120°.

L'**éther triallylglycérique** ou *triallyline* $C^6H^2(C^6H^6O^2)^3$, bouillant à + 232° (MM. Berthelot et de Luca).

ÉTHERS A ACIDES ORGANIQUES

Avec les acides organiques il convient de citer l'**éther allylformique**.

Au delà de 200° ce corps se décompose en eau, acide carbonique et alcool allylique, ainsi que nous l'avons dit à propos de la préparation de l'alcool.

## **Ether allylacétique** $C^6H^4(C^4H^4O^4)$.

Découvert par Zinin. C'est un liquide oléagineux, moins dense que l'eau dans laquelle il est peu soluble. Soluble dans l'alcool et l'éther. Il distille vers 105° (Zinin), de 97° à 100° (MM. Cahours et Hoffmann).

De même que tous les composés allyliques cet éther fonctionne comme un corps

incomplet, c'est-à-dire qu'il est susceptible de fixer, notamment, le brome, l'iode, le chlore, etc.

En outre, il peut fournir des dérivés de ces mêmes haloïdes par substitution.

Dans ce cas, il se forme par exemple un éther allylacétique bromé, qu'on peut également considérer comme un éther du glycide (V. plus loin ALCOOLS POLYATOMIQUES), et cet éther allylacétique bromé $C^6H^5Br(C^4H^4O^4)$ a servi de point de départ à M. Henry, pour arriver à l'*alcool propargylique*.

**Propriétés.** — C'est un corps insoluble dans l'eau, sa densité à 12° est de 1,57. Il bout vers 164°. Sa densité de vapeur est 5,8.

Il commence à se décomposer à la température d'ébullition de l'aniline.

Les alcalis le transforment d'abord en *alcool allylique monobromé* $C^6H^5BrO^2$, produit bouillant à 155°.

Les éthers butyrique, valérianique, cyanique, carbonique et oxalique ont été décrits par MM. Cahours et Hoffmann.

On connaît également les éthers tartrique et benzoïque de l'alcool allylique. Leur description détaillée trouvera sa place ailleurs.

---

Les dérivés allyliques représentent, comme on voit, la transition non seulement entre les composés glycériques et les composés propyliques et propargyliques, mais aussi, jusqu'à un certain point, entre les composés propyliques et isopropyliques, ainsi que cela paraît résulter de ce qui se passe dans les diverses méthodes d'hydrogénation.

Leur caractère de corps incomplets leur communique d'ailleurs une variété dans les réactions, qui conduit successivement jusqu'aux combinaisons glycériques saturées.

---

Nous allons nous occuper maintenant d'un groupe d'*éthers sulfurés* dont l'étude, après avoir servi de point de départ à la constitution du groupe allylique, a reçu dernièrement des développements importants, dus, pour la plupart, aux travaux de M. Hoffman.

## Éther allylsulfhydrique neutre $(C^6H^4)^2(H^2S^2)$.

Syn. : *Essence d'ail.*

Il y a longtemps déjà que Fourcroy, Cadet et Vauquelin se sont occupés de l'essence d'ail, mais sa véritable nature est demeurée incertaine jusqu'en 1844, époque à laquelle les travaux de Wertheim ont ouvert la voie, et commencé l'étude des composés allyliques.

On sait que l'essence d'ail, qui se retire de la plante, ainsi que de quelques autres Liliacées voisines, et de certaines Crucifères, n'y préexiste pas, c'est-à-dire qu'elle se forme au moment où, par contusion, ou autrement, on met en pré-

sence les différents principes immédiats, aux dépens desquels elle prend naissance.

On peut l'obtenir en distillant de l'ail avec de l'eau. Cinquante kilogrammes donnent environ 120 grammes d'une huile brune, fétide et très lourde, qui renferme, outre le sulfure d'allyle, de l'éther allylique et du soufre.

On rectifie à la température du bain-marie saturé de sel marin. Ce qui donne une essence jaunâtre, plus légère que l'eau, que l'on purifie par une dernière distillation, en présence du potassium ou du sodium.

Mais il est plus commode de préparer l'essence synthétiquement, en mettant l'éther allyliodhydrique en présence d'une quantité équivalente de monosulfure de potassium dissous dans l'alcool :

$$2(C^6H^5I) + K^2S^2 = 2(KI) + (C^6H^4)^2(H^2S^2).$$

On laisse digérer pendant quelques heures, puis on distille. On précipite par l'eau le produit passé dans le récipient, on dessèche sur le chlorure de calcium et on recueille ce qui distille à $+140°$.

Ce corps est incolore, très réfringent, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

### **Éther allylsulfhydrique acide** $C^6H^4(H^2S^2)$.

Syn. : *Mercaptan allylique*.

MM. Cahours et Hoffmann l'ont obtenu par double décomposition comme le précédent, en remplaçant le sulfure de potassium $K^2S^2$ par le sulfhydrate de sulfure $KHS^2$.

Il bout à $+90°$.

### **Éther allylsulfocyanique** $C^6H^4(C^2AzHS^2)$.

Syn. : *Essence de moutarde. — Éther allylisosulfocyanique. — Sulfocarbamide allylique*, etc.

L'essence de moutarde, comme son nom l'indique, a été extraite de la graine de moutarde noire ; on peut, en outre, la retirer de quelques autres crucifères voisines, mais il faut en excepter la moutarde blanche qui ne contient pas de myronate de potasse.

Car l'essence ne préexiste pas ; elle se forme quand, par l'intermédiaire de l'eau, le *myronate de potasse* se trouve en présence du ferment soluble qu'on appelle *myrosine*. En même temps il y a production de glucose et de sulfate acide de potasse, comme l'indique l'équation suivante, qui résume, sur ce sujet, les travaux classiques de M. Bussy :

$$\underbrace{C^{20}H^{18}AzKS^4O^{20}}_{\text{Myronate de potasse.}} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^6H^4(C^2AzHS^2)}_{\text{Essence de moutarde.}} + \underbrace{S^2HKO^8}_{\text{Sulfate acide de potasse.}}$$

L'acide myronique est donc un glucoside ; quant à la myrosine, c'est une substance albuminoïde que l'on peut isoler, par un traitement approprié des graines de *moutarde blanche*. Au delà de 40°, elle se coagule et cesse de pouvoir agir sur le myronate.

En sorte que, si l'on fait digérer la graine de moutarde noire pulvérisée en présence de l'alcool bouillant, on coagule toute la myrosine, et le myronate peut être ensuite retiré du tourteau. On purifie par cristallisation.

L'essence de moutarde naturelle n'est pas une espèce chimique pure, elle retient en effet une petite quantité d'éther allylcyanhydrique provenant d'une réaction secondaire.

Pour préparer l'essence de moutarde pure, il est préférable d'opérer par synthèse, conformément aux indications de MM. Berthelot et de Luca.

On chauffe l'éther allyliodhydrique avec une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium :

$$C^6H^5I + C^2AzKS^2 = KI + C^6H^4(C^2AzHS^2).$$

On précipite par l'eau et on rectifie l'essence en recueillant ce qui passe vers + 148°.

Pour un certain nombre de chimistes la formation de l'essence de moutarde ne représente que la phase ultime de la réaction.

Pour eux, l'éther sulfocyanique de l'alcool allylique qui tend à se former, et qui prendrait naissance effectivement, est un composé instable qui se change sous l'influence de la chaleur en essence de moutarde, et qui, dans ce cas, deviendrait un éther isosulfocyanique de l'alcool allylique (MM. Hoffmann, Gerlich, etc.).

Cette transformation moléculaire se placerait comme on voit à côté de celle du cyanate d'ammoniaque passant à l'état d'urée par simple ébullition, en présence de l'eau selon les travaux classiques de Wöhler.

Ajoutons, pour n'avoir plus à y revenir, que M. Hoffmann, auquel on doit de nombreuses expériences sur ce sujet, a proposé pour les composés isomères des éthers sulfocyaniques une nomenclature spéciale. Pour lui, tous les composés analogues par leur constitution à l'essence de moutarde naturelle, c'est-à-dire à base d'alcool allylique, constituent le groupe des *essences de moutarde*, chacune se distinguant par le nom de l'alcool aux dépens duquel est formé l'éther isosulfocyanique.

C'est ainsi qu'il y aurait une essence de moutarde méthylique, une éthylique, une propylique, une isopropylique, une allylique (essence naturelle), une butylique ordinaire, une autre butylique isomère de la précédente (essence de cochléaria), etc., autant que d'alcools monoatomiques.

Cette nomenclature pouvant donner lieu à certaines confusions, n'a pas été adoptée par la généralité des auteurs. Elle montre seulement les limites de ce groupe de composés naturels ou artificiels dont les propriétés sont très voisines.

Dans ce qui va suivre nous n'aurons plus en vue que l'essence de moutarde ordinaire.

**Propriétés.** — L'essence de moutarde est un liquide très réfringent, doué d'une odeur et d'une saveur très irritantes. C'est le principe actif des sinapismes,

et la médecine l'emploie même directement pour produire une révulsion énergique.

Insoluble dans l'eau, elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa densité est à peine supérieure à celle de l'eau.

Son point d'ébullition est situé aux environs de 148°.

Elle se colore en jaune à la lumière.

Elle dissout le soufre et le phosphore.

**Réactions.** — Chauffée avec du potassium (Gerhardt) ou avec du monosulfure de potassium (Wertheim), l'essence de moutarde fournit de l'*essence d'ail* (éther allylsulfhydrique).

Traitée par l'ammoniaque elle donne naissance à la *thiosinnamine* ou urée allylsulfurée, qui cristallise :

$$C^6H^4(C^2AzHS^2) + AzH^3 = C^6H^4(C^2H^3Az^2S^2)$$

(MM. Dumas et Pelouze.)

## § III

## ALCOOLS $C^{10}H^{10}O^2$

Notation atomique : $\text{Є}^5H^9.\text{Ө}H$.

### HYDRATE D'ISOPRÈNE.

En faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux sur l'*isoprène* (Voy. Carbures d'hydrogène), M. G. Bouchardat a obtenu un composé qui doit être regardé comme l'éther chlorhydrique de l'alcool $C^{10}H^{10}O^2$ :

$$\underbrace{C^{10}H^8}_{\text{Isoprène.}} + HCl = \underbrace{C^{10}H^8Cl}_{\text{Éther chlorhydrique du nouvel alcool.}}$$

En effet, par l'oxyde d'argent humide on obtient un corps répondant à la formule $C^{10}H^{10}O^2$, qui distille entre 120° et 130°. Son étude n'est pas encore très avancée.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, d'une odeur assez agréable. Il est un peu plus soluble dans l'eau que l'alcool amylique.

**Dérivés.** — L'*éther chlorhydrique* $C^{10}.H^9Cl$, dont il a été question plus haut, est un liquide bouillant à 86-91°.

Sa densité est de 0,885 à 0°.

Il fixe, à froid, du brome, ou de l'acide chlorhydrique, ce qui donne un dichlorhydrate $C^{10}H^{8}(HCl)^{2}$ bouillant à 145-150°.

L'acide bromhydrique fournit de même un *éther bromhydrique* $C^{10}H^{8}(HBr)$ et un *dibromhydrate* $C^{10}H^{8}(HBr)^{2}$.

Le premier de ces deux corps peut fixer $Br^{2}$.

L'acide iodhydrique agit d'une manière analogue.

Chauffé avec de l'acide acétique cristallisable, il se transforme en *éther acétique*. (M. G. Bouchardat.)

---

Un isomère de l'alcool ci-dessus a été décrit par M. Wagner sous le nom d'**éthylvinylcarbinol.**

Il a été obtenu en faisant réagir l'acroléine sur le zinc-éthyle.

D'après M. Menschutkine, c'est un alcool secondaire.

§ IV

## ALCOOL $C^{12}H^{12}O^{2}$

Formule. { Équiv. . . . . $C^{12}H^{12}O^{2}$. Atom. . . . . $C^{6}H^{12}O$.

La glycérine peut encore fournir un autre alcool monoatomique incomplet que sa formule classe dans la série acétylique, en même temps que ses propriétés le rapprochent de l'alcool allylique.

La découverte en est due à M. Destrem, qui l'a obtenu en 1882, en même temps que divers autres produits, en désagrégeant par la chaleur ménagée le glycérinate de chaux ou *glycérylalcoolate de chaux*.

Cet alcool répond à la formule $C^{12}H^{12}O^{2}$.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore et très mobile dont l'odeur est intermédiaire entre celle de l'alcool allylique et celle de la menthe poivrée. La saveur en est brûlante.

Son point d'ébullition est de + 137°.

Sa densité à + 10° est : 0,891.

Il se dissout dans 15 parties d'eau à la température de + 10°.

Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

**Réactions.** — L'hydrogénation par l'amalgame de sodium ne fournit aucun résultat.

Les métaux alcalins donnent naissance à des alcoolates de formule

$$C^{12}H^{11}KO^2, C^{12}H^{11}NaO^2.$$

**Dérivés.** — L'oxydation au moyen du bichromate fournit comme produit principal un acide dont la formule est $C^{12}H^{10}O^4$, analogue à l'acide pyrotérébique, sinon identique avec lui, ce qui conduit à conclure que l'alcool en question joue le rôle d'un alcool primaire.

Le chlore et le brome forment des produits d'addition :

$$C^{12}H^{12}O^2.Cl^2.$$
$$C^{12}H^{12}O^2Br^2.$$

## ÉTHERS.

**Éther chlorhydrique** $C^{12}H^{11}Cl$.
Liquide incolore qui bout à + 70°-71°. — Il est plus léger que l'eau.

**Éther bromhydrique** $C^{12}H^{11}Br$.
Liquide incolore, plus lourd que l'eau. Bouillant à 99°-100°.

**Éther iodhydrique** $C^{12}H^{11}I$.
Liquide très mobile, brunissant à la lumière.
Densité + 10° : 1,92°. Point d'ébullition à 130°-132°.

**Éther sulfhydrique** $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{10} \\ C^{12}H^{10} \end{matrix}\right\} H^2S^2$. Se produit par double décomposition au moyen du précédent.
Liquide huileux, plus léger que l'eau, d'odeur nauséabonde.
Point d'ébullition + 168°-170°.

L'acide sulfurique forme un *acide sulfoconjugué* de couleur rouge pourpre.

---

Avec les acides organiques on a préparé :

**Éther acétique** $C^{12}H^{10}(C^4H^4O^4)$.
Liquide incolore bouillant à + 145°.

**Éther benzoïque** $C^{12}H^{10}(C^{14}H^6O^4)$.
Cristaux jaunes prismatiques. Point de fusion + 105°. Point d'ébullition : + 275 environ.

Enfin cet alcool peut se combiner à lui-même et doubler sa molécule pour donner naissance à un

**Éther proprement dit** $C^{24}H^{22}O^{2}$.

Liquide incolore, mobile, bouillant à + 116°-118°. (M. Destrem.)

§ V

## ALCOOL MENTHOLIQUE

Formules. { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{20}O^{2}$.
Atom. . . . . . $C^{10}H^{20}O$.

Syn. : *Camphre de Menthe.* — *Menthol.*

Cet alcool, qui constitue la partie solide de l'essence de menthe poivrée, a été caractérisé par M. Dumas. Plus récemment, les travaux de MM. Walter et Oppenheim tendent à faire rentrer cet alcool dans la catégorie des alcools secondaires.

On le retire facilement de l'essence de menthe du Japon, dans laquelle il cristallise spontanément. Parfois on le mélange de sulfate de magnésie, sel dont les cristaux ont une apparence toute semblable.

**Propriétés.** — Purifié par cristallisation, il se présente sous forme de prismes transparents fusibles à + 36°,5. Densité 0,89 à + 15°.

Il possède à un haut degré l'odeur et la saveur de la menthe.

Il bout à + 213°. Il dévie à droite le plan de la lumière polarisée.

Peu soluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les carbures d'hydrogène, etc.

Il est soluble en outre dans les acides chlorhydrique, azotique, formique, acétique, etc. L'eau le précipite de ces solutions. Il en est de même des alcalis qui neutralisent les acides.

**Réactions.** — Le sodium fournit un alcoolate avec dégagement d'hydrogène.

L'anhydride phosphorique (Walter) et le chlorure de zinc (Oppenheim) séparent du *menthène* $C^{20}H^{18}$ bouillant à + 163°.

L'acide iodhydrique en excès le transforme en hydrure de terpilène $C^{20}H^{20}$ principalement. Il se produit en outre un peu d'hydrure de décylène $C^{20}H^{22}$ et d'hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$ (M. Berthelot).

**Dérivés.** — Le menthol se combine aux acides pour former des éthers qui se saponifient, en général, avec une remarquable facilité.

Avec les acides minéraux on connaît les éthers : chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique du menthol. Avec les acides organiques on a décrit les éthers acétique et butyrique.

Par oxydation, en présence du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique

à + 120°, il fournit un composé huileux, le *menthone*, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, répondant à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$ (M. Moriya). L'auteur le regarde comme un acétone.

D'autre part, M. G. Arth, en oxydant le menthol au moyen du permanganate, est arrivé tout récemment à un acide possédant la formule $C^{20}H^{18}O^{6}$.

Ce corps est isomère avec un alcool tertiaire que nous étudierons plus loin sous le nom de dipropylallylcarbinol (Voy. p. 175).

# CHAPITRE III

## ALCOOLS CAMPHÉNIQUES

Formule générale, $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Deux alcools de cette série offrent un intérêt particulier : le premier est l'*alcool propargylique* de M. Henry ; le second est le *bornéol.* Quant au *diallylcarbinol* de M. Saytzeff, et aux alcools isomères précedemment décrits par M. Wurtz, leur étude est encore fort incomplète.

§ I

## ALCOOL PROPARGYLIQUE

Formules. { Équiv. . . . . . . . $C^6H^4O^2$.
{ Atom. . . . . . . . . $\text{C}^3H^4\text{O}$ ou $\text{CH}\equiv\text{C}-CH^2\text{OH}$.

Il a été découvert par M. Henry, et s'obtient par l'action de la potasse aqueuse sur l'alcool allylique monobromé (Voy. p. 144).

On chauffe dans un appareil à reflux, puis on sature par l'acide carbonique, qui neutralise la potasse, et on distille. Le produit qui passe, additionné de carbonate de potasse, abandonne un liquide peu coloré qu'on rectifie pour l'avoir pur.

On peut encore traiter l'alcool allylique monobromé par le sodium.

**Propriétés.** — C'est un liquide mobile incolore, d'une odeur agréable.

Il bout à $+115^0$. Sa densité à $+21^0$ est de 0,963.

Sa saveur est brûlante, il brûle avec une flamme brillante et même un peu fuligineuse.

Il est soluble dans l'eau.

L'alcool propargylique jouit d'affinités énergiques, qu'il doit à sa nature de composé très incomplet. Aussi peut-il, en dehors de ses réactions d'alcool monoatomique, fixer par addition les composés les plus divers.

**Réactions.** — Avec la baryte il donne un composé cristallisé.

Il se combine avec le brome pour former un liquide dense, avec l'acide bromhydrique pour fournir de l'alcool allylique monobromé.

Il précipite en jaune la solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, et en blanc le nitrate d'argent ammoniacal.

Chauffé avec de la potasse caustique, il donne de l'acétylène et de l'acide formique.

---

L'alcool propargylique est isomère avec un autre composé également formé aux dépens de l'alcool allylique ou plutôt de l'allylène, l'*oxyde d'allylène* découvert par M. Berthelot, qui l'a obtenu en oxydant brusquement l'allylène par l'acide chromique. Ce composé n'est pas un alcool, mais bien un *carbonyle*. Il bout à 63°.

## ÉTHERS.

Avec les chlorures d'acides principalement, l'alcool propargylique donne naissance à des éthers dont voici les principaux :

**Éther propargylchlorhydrique** $C^6H^5Cl$.
Densité à + 5° 1,0454. Point d'ébullition + 65°.

**Éther propargylbromhydrique** $C^6H^5Br$
Densité à + 20° 1,52. Point d'ébullition 88°-90.

**Éther propargyliodhydrique** $C^6H^5I$.
Aiguilles blanches, altérables. Fusibles à + 48°-49°.

**Éther propargylacétique** $C^6H^2(C^4H^4O^4)$.
Densité à + 12° 1,003. Point d'ébullition 124°-125°.

**Éther éthylpropargylique** $C^6H^2(C^4H^6O^2)$ ou *éther propargylique*, ainsi qu'il a été désigné originairement, en 1865, par M. Liebermann, qui a obtenu ainsi le premier des composés propargyliques.

C'est un éther mixte, mais fort remarquable en ce qu'il conserve les propriétés des combinaisons acétyléniques et allyléniques. Il précipite en particulier les réactifs cuivreux et argentique ammoniacaux.

Il a été découvert en traitant par la potasse alcoolique le bromure de propylène bromé ou le tribromure d'allylène. M. Baeyer l'a retiré de la trichlorhydrine par un procédé analogue.

M. Henry le prépare au moyen de l'éther éthyllalylique monobromé.

L'éther propargylique bout à 80°-81°. Sa densité à 7° est de 0,83.

On connaît encore :

**L'éther méthylpropargylique** $C^6H^2(C^2H^4O^2)$.
Découvert par M. Liebermann.

Et l'**éther amylpropargylique** $C^6H^2(C^{10}H^{12}O^2)$, bouillant à 145°.
Obtenu d'une manière toute semblable par M. Henry.

§ II

## ALCOOL CAMPHOLIQUE

Formules. { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{18}O^2$.
Atom. . . . . . $C^{10}H^{18}O$.

Syn. : *Bornéol.* — *Camphol.*

Il a été découvert en 1841 par Pelouze. Mais sa fonction alcoolique a été reconnue en 1858 par M. Berthelot, qui en a, de plus, effectué la synthèse à partir du camphre ordinaire.

Le bornéol ou camphre de Bornéo est produit par le *Dryobalanops aromatica.*

Il suffit de sublimer le produit brut pour obtenir pur l'alcool campholique.

Par synthèse, M. Berthelot l'a préparé en chauffant en vase clos du camphre avec une solution alcoolique de potasse, à la température de 180°.

Il se produit de l'alcool campholique et du camphate de potasse :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{16}O^2)}_{\text{Camphre.}} + KHO^2 = \underbrace{C^{20}H^{18}O^2}_{\text{Bornéol.}} + \underbrace{C^{20}H^{15}KO^4}_{\text{Camphate de potasse.}}.$$

On sait d'autre part que le camphre peut être formé par oxydation directe du camphène $C^{20}H^{16}$.

Une autre méthode synthétique a été indiquée par M. Baubigny. Dans ce cas, on traite par le sodium le camphre dissous dans le toluène, ce qui donne du *camphre monosodé* $C^{20}H^{15}NaO^2$. L'hydrogène qui se dégage se fixe sur une seconde molécule de camphre en même temps que du sodium ; on a dès lors du *bornéol sodé :*

$$C^{20}H^{17}NaO^2,$$

qu'il suffit de décomposer par l'eau pour avoir de la soude et du bornéol.

Ces origines montrent que le bornéol doit être comparé, sinon confondu, avec les alcools monoatomiques primaires. Les différences, s'il y en a, proviennent de ce que le camphre $C^{20}H^{16}(-)[O^2(-)]$ est un carbonyle, et non un aldéhyde proprement dit.

**Propriétés.** — Le bornéol est solide. Sa saveur est brûlante, son odeur intermédiaire entre celle du camphre et de la menthe poivrée.

Il fond à 198° et bout vers 220°.

Il est plus léger que l'eau. Insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Sur l'eau il est bientôt animé de mouvements giratoires semblables à ce qui se passe avec le camphre ordinaire.

C'est un corps dextrogyre.

**Réactions.** — Les agents oxydants transforment le bornéol en camphre ordinaire d'abord, puis à la longue en acide camphorique :

$$C^{20}H^{18}O^2 + O^2 = C^{20}H^{16}O^2 + H^2O^2$$
$$C^{20}H^{18}O^2 + O^8 = C^{20}H^{16}O^8 + H^2O^2.$$

On voit ici les relations habituelles entre l'alcool campholique, le camphre qui fonctionne comme aldéhyde (d'une nature spéciale il est vrai, puisqu'il fait partie de la classe nouvelle instituée récemment par M. Berthelot, sous le nom de *Carbonyles*), enfin l'acide camphorique $C^{20}H^{16}O^8$.

L'acide phosphorique anhydre le déshydrate pour donner naissance au carbure $C^{20}H^{16}$.

## ÉTHERS.

Le bornéol fournit avec les acides des éthers. Citons :

**Éther campholchlorhydrique** $C^{20}H^{16}(HCl)$, analogue à son isomère le chlorhydrate de térébenthène;

**Éther campholbutyrique** $C^{20}H^{15}(C^8H^4O^4)$ ;

**Éther campholstéarique** $C^{20}H^{16}(C^{34}H^{34}O^4)$ ;

**Éther campholbenzoïque** $C^{20}H^{16}(C^{14}H^6O^4)$.

Ils ont été préparés par M. Berthelot.

**Éther mixte** $C^{20}H^{16}(C^4H^6O^2)$, ou *éthylbornéol*, a été obtenu par M. Baubigny.

---

Il existe plusieurs isomères physiques du bornéol, suivant la provenance de l'alcool campholique considéré.

En effet, on extrait de la valériane un premier alcool campholique (Gerhardt, Pierlot).

M. Jeanjean en a retiré un autre de la garance, et M. Berthelot, un autre du succin.

Les différences portent principalement sur la valeur et le sens du pouvoir rotatoire. Et tout dernièrement l'attention a été ramenée sur le point par les travaux de M. Baubigny et d'autres observateurs.

## § III

## DIALLYLCARBINOL

$C^{14}H^{12}O^2$

$\mathrm{C}^7H^{12}\mathrm{O}$ ou $\mathrm{C}H(\mathrm{C}^3H^5)^2.\mathrm{O}H$.

Ce composé paraît appartenir à la catégorie des alcools secondaires.

M. Saytzeff l'a obtenu en traitant par le zinc un mélange d'éther allyliodhydrique et d'éther formique et refroidissant énergiquement.

L'eau sépare une matière huileuse qui fournit à la distillation du diallylcarbinol.

**Propriétés.** — C'est un liquide d'une odeur spéciale. Il bout à + 151°.

Il présente les réactions d'un corps incomplet en ce sens qu'il est susceptible, de même que les éthers qui en dérivent, de fixer $Br^4$ pour repasser dans la série des composés saturés.

Oxydé par l'acide chromique, il se résout en acides formique et carbonique.

**Dérivés.** — L'*éther chlorhydrique* bout à + 144°.

L'*éther acétique* bout à + 170°. Traité par le brome, il fournit un composé tétrabromé qui fonctionne comme l'éther acétobromhydrique d'un alcool pentatomique encore inconnu.

L'acétate d'argent le transforme en *éther pentacétique* et bromure d'argent. (M. Saytzeff.)

## § IV

Il ne faut pas confondre le corps précédent avec ses isomères, décrits antérieurement par M. Wurtz sous les noms de :

*Pseudoxyde d'hexylène*, qui bout à + 93°, et de

*Pseudoalcool diallylénique*, bouillant à + 140°.

Ce dernier est un liquide à odeur aromatique qui a pour densité à 0° : 0,861.

**Dérivés.** — Les composés décrits par M. Wurtz sous le nom de *monochlorhydrate, monoiodhydrate* et *monoacétate de diallyle* peuvent être envisagés comme les éthers de l'alcool ci-dessus.

Ils peuvent fixer soit du brome, soit une nouvelle molécule d'acide, et, dans ce cas, ils passent à l'état d'éthers diatomiques se rattachant au glycol $C^{12}H^{14}O^4$, découvert par M. Wurtz, et désigné par lui sous le nom de *dihydrate de diallyle* ou *pseudoglycol hexylique*.

# CHAPITRE IV

## ALCOOLS BENZÉNIQUES

Formule générale, $C^{2n}H^{2n-6}O^{2}$.

Ce groupe d'alcools présente des relations très étroites avec les alcools forméniques ou saturés.

Les réactions, en effet, sont presque identiques, ce qui tient à ce que la benzine fonctionne comme un carbure saturé, et simplement substitué dans la molécule carbinol.

Toutefois cette substitution s'effectue dans des conditions diverses, ce qui entraîne des isoméries dont le principe sera indiqué plus loin, à propos des isomères de l'alcool tolylique $C^{16}H^{10}O^{2}$.

§ I

## ALCOOL BENZYLIQUE

Formule. { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^{8}O^{2}$.
Atom. . . . . . . $C^{7}H^{8}O$ ou bien $C^{6}H^{5}\text{—}CH^{2}.OH$.

Syn. : *Alcool benzoïque. — Phénylcarbinol.*

Il a été découvert en 1853, par M. Cannizzaro, qui a publié à ce propos un ensemble de travaux des plus remarquables.

Prenant pour point de départ l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzylique, il l'a transformé en alcool benzylique et benzoate, au moyen de la potasse alcoolique :

$$\underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Aldéhyde benzylique.}} + KHO^{2} = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Alcool benzylique.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}KO^{4}.}_{\text{Benzoate de potasse.}}$$

Pour cela, on dissout un volume d'essence dans trois fois son volume d'alcool, et on ajoute cinq à six volumes d'une solution saturée de potasse dans l'alcool.

Le mélange s'échauffe, en même temps qu'il se dépose du benzoate; on abandonne pendant quelque temps les choses à elles-mêmes, après quoi on étend avec de l'eau,

et on chasse l'alcool au bain-marie. Le résidu, épuisé par l'éther, lui cède l'alcool benzylique encore impur.

On se débarrasse de l'éther, et on rectifie le résidu à point fixe, pour recueillir l'alcool benzylique, qui passe vers 205-210°.

On doit également à M. Cannizzaro un autre procédé de synthèse, plus direct encore que le précédent, en ce qu'il prend son point de départ dans un carbure d'hydrogène. On sait que le toluène, traité par le chlore, fournit deux composés isomères $C^{14}H^7Cl$, suivant qu'on opère à chaud ou à froid. Ces composés offrent des réactions tout à fait différentes. Celui qui est obtenu à chaud et qui bout à 183° est un véritable éther chlorhydrique.

M. Cannizzaro l'a désigné sous le nom de *chlorure de benzyle* et il a fait voir, entre autres choses, qu'en le chauffant avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, cet éther benzylchlorhydrique se change en éther benzylacétique :

$$\underbrace{C^{14}H^6(HCl)}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + C^4H^3KO^4 = KCl + \underbrace{C^{14}H^6(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther acétique.}}.$$

Or rien n'est plus facile que de régénérer par la potasse l'alcool benzylique aux dépens de cet éther benzylacétique :

$$\underbrace{C^{14}H^6(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther benzylacétique.}} + KHO^2 = \underbrace{C^{14}H^6(H^2O^2)}_{\text{Alcool benzylique.}} + C^4H^3KO^4.$$

On peut même, et avec avantage, saponifier directement l'éther benzylchlorhydrique en le faisant bouillir avec de l'eau et de l'oxyde de plomb (MM. Lauth et Grimaux), ou simplement avec de la chaux éteinte (M. Dusart) :

$$C^{14}H^6(HCl) + CaOHO = CaCl + C^{14}H^6(H^2O^2).$$

Enfin l'on sait que la *cinnaméine*, découverte par M. Fremy dans le baume de Tolu, et qui cristallise avec netteté, n'est autre chose que l'éther cinnamique de l'alcool benzylique, en sorte que l'action de la potasse sur ce corps fournit non pas de la *styrone*, comme on l'avait cru pendant longtemps, mais de l'alcool benzylique. (Scharling.)

Ce même alcool s'obtient encore en hydrogénant soit l'acide benzoïque, soit l'acide hippurique, ainsi que l'ont observé MM. Hermann et Otto.

**Propriétés.** — L'alcool benzylique est incolore, très réfringent. Son odeur rappelle celle des amandes amères.

Sa densité à 0° est de 1,063. Son point d'ébullition est situé à + 207°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique.

**Réactions.** — Par oxydation, on le transforme en aldéhyde $C^{14}H^6O^2$ et acide benzoïque $C^{14}H^6O^4$.

L'acide iodhydrique concentré le réduit à l'état de toluène $C^{14}H^8$ et ultérieurement en carbures saturés de la série grasse.

La potasse caustique, à chaud, le transforme en acide benzoïque et toluène.

L'acide sulfurique le résinifie.

### ÉTHERS.

L'alcool benzylique se combine aux acides pour former des éthers dont la série présente les analogies les plus marquées avec les éthers des alcools monoatomiques ordinaires ou de la série grasse.

### **Éther benzylchlorhydrique** ($C^{14}H^6(HCl)$).

Découvert par M. Cannizzaro, se prépare soit au moyen du toluène ainsi qu'on l'a vu plus haut, soit aux dépens de l'alcool benzylique et du gaz chlorhydrique. Le produit est identique.

C'est un liquide à odeur irritante, bouillant à 180° environ. Sa densité est de 1,11.

### **Éther benzylbromhydrique.**

Découvert par M. Kékulé. Isomère avec le toluène bromé préparé à froid.

Il bout à + 203°. Sa densité à + 22° est de 1,438.

Les éthers **sulfhydrique, acétique** et **benzoïque** sont de tout point comparables à leurs analogues de la série grasse.

Quant à l'**éther pseudo-cyanhydrique** ou *alphatoluonitrile*, découvert par M. Cannizzaro, il offre une particularité importante qu'il convient de relater ici.

Quand on le traite par la potasse, il dégage de l'ammoniaque et il se forme le sel de potasse d'un acide, désigné primitivement sous le nom d'*acide toluique*, puis sous celui d'acide *α-toluique ;* finalement on l'a nommé *acide phénylacétique*, ce qui indique nettement les relations d'isomérie qui existent entre cet acide et les autres acides toluiques engendrés par les trois isomères du cyanure de benzyle dans lequel le cyanogène est fixé sur la molécule méthylique.

L'acide alphatoluylique permet d'arriver à l'*alcool phényléthylique* $C^{16}H^{10}O^2$, en passant par l'aldéhyde alphatoluylique.

La série de réactions qui permet de passer d'un alcool à son homologue supérieur est donc ici la même que dans la série grasse.

Les éthers mixtes de l'alcool benzylique rappellent par leur mode de formation et par leurs propriétés leurs analogues de la série grasse.

### **Éther benzylique** ($C^{14}H^6(C^{14}H^8O^2)$).

Ou *éther benzylbenzylique.* — S'obtient en chauffant l'alcool benzylique avec de l'acide borique anhydre (M. Cannizzaro).

C'est un liquide huileux, incolore, distillant au-dessus de 300°.

### **Ether benzylméthylique** $C^{14}H^6(C^2H^4O^2)$.

Bouillant à 167°-168°, isomère des alcools toluyliques.

### **Éther benzyléthylique** $C^{14}H^6(C^4H^6O^2)$.

Obtenu avec le produit par la réaction de l'éther benzylchlorhydrique sur une solution de potasse. (M. Cannizzaro.)

Liquide incolore, bouillant à 185°.

### **Éther benzylphénique** $C^{14}H^6(C^{12}H^6O^2)$.

Écailles nacrées, fusibles aux environs de 40°. (MM. Lauth et Grimaux.)

---

Notons enfin certains dérivés de l'alcool benzylique par substitution du chlore ou de la vapeur nitreuse à l'hydrogène de la benzine; ces composés, encore peu étudiés, peuvent être considérés comme des alcools. Ils ont été étudiés principalement par MM. Beilstein et Kulberg.

### ALCOOL CHLOROBENZYLIQUE $C^{14}H^7ClO^2$.

Cristaux incolores, peu solubles dans l'eau chaude, fusibles à + 66°. Obtenus au moyen de l'éther benzylchlorhydrique chloré.

### ALCOOL DICHLOROBENZYLIQUE $C^{14}H^6Cl^2O^2$.

Aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, fusibles à + 77°. Obtenues en partant de l'éther benzylchlorhydrique bichloré, etc.

### ALCOOL NITROBENZYLIQUE $C^{14}H^7(AzO^4)O^2$.

Difficile à purifier (M. E. Grimaux). Obtenu au moyen de l'aldéhyde benzoïque nitré.

Un isomère cristallisé se prépare en portant l'éther benzylacétique, que l'on traite par l'acide nitrique.

Cet isomère, dissous dans l'acide nitrique fumant, fournit lui-même un *alcool dinitrobenzylique* $C^{14}H^6(AzO^4)^2O^2$, etc.

§ II

## ALCOOLS TOLYLIQUES

Formule générale : $C^{16}H^{10}O^2$, ou $Є^8H^{10}Θ$.

On en connaît trois, deux primaires et un secondaire.

Le premier en date est l'alcool tolylique véritable.

Il a été découvert par M. Cannizzaro, qui a traité l'aldéhyde paratoluique de la même manière que l'aldéhyde benzoïque quand il l'a transformé en alcool benzylique.

D'autre part, on a vu que le nitrile, fourni par l'alcool benzylique, donne par la potasse de l'alphatoluate de potasse et de l'ammoniaque.

Or l'aldéhyde alphatoluique, traité par l'amalgame de sodium, donne naissance à un alcool primaire aussi, l'*alcool phényléthylique,* ainsi nommé parce que son dérivé acide par oxydation est l'acide *phénylacétique.*

Enfin un troisième alcool, répondant à la même formule, est depuis longtemps connu sous le nom d'*alcool styrolylique.* Découvert en 1868 par M. Berthelot, qui l'a dérivé de l'éthylibenzine bromée $C^{16}H^9Br$, en passant par l'éther acétique, ce même alcool a été préparé au moyen du xylène du commerce, traité à chaud par le chlore, ce qui donne un éther chlorhydrique saponifiable.

Il paraît également se former par hydrogénation de l'acétophénone, ce qui en ferait un alcool secondaire. (MM. Lauth et Grimaux, Vollrath, Gundelach, etc.)

Ces relations d'isomérie offrent ici un caractère spécial sur lequel il ne sera pas superflu peut-être de s'arrêter un instant.

Lequel des trois alcools tolyliques convient-il de considérer comme l'homologue véritable de l'alcool benzylique?

Écartant tout d'abord l'alcool secondaire, nous restons en présence des deux alcools primaires entre lesquels il faut choisir.

Tous les deux, à vrai dire, répondent à la notion d'homologie, puisque tous les deux sont primaires comme l'alcool benzylique, dont ils diffèrent par $C^2H^2$ en plus.

Mais c'est justement dans la manière dont cette molécule méthylique est ajoutée au groupement benzylique que réside la différence.

L'alcool benzylique, avons-nous dit, est le phénylcarbinol, c'est l'alcool méthylique dans lequel la benzine $C^{12}H^6$ se substitue en faisant fonction de carbure saturé.

Le caractère d'alcool forménique est donc conservé dans toute son intégrité.

Sur cet alcool forménique en définitive, fixons-nous $C^2H^2$ sans altérer sa nature, la benzine reste ce qu'elle était tout à l'heure, l'alcool méthylique devient alcool éthylique et nous avons comme homologue véritable, l'alcool phényléthylique.

Et ainsi de suite théoriquement, au moyen des nitriles, absolument comme les alcools normaux de la série grasse, la benzine jouant dans la combinaison un rôle de plus en plus effacé.

Mais si la benzine fonctionne comme triacétylène, c'est-à-dire comme carbure incomplet, et qu'elle annexe à ce titre une molécule méthylique, elle peut se présenter à cet état de méthylbenzine pour entrer dans la molécule forménique, dans le carbinol, et dès lors c'est le toluylcarbinol qui prend naissance, et tel est bien l'alcool tolylique véritable, analogue de tout point par son mode de formation à l'alcool benzylique. Et suivant la place occupée par la molécule méthylée dans la benzine, suivant le dégagement de chaleur concomitant, il pourra se produire des isomères distincts.

L'étude de ces composés est trop peu avancée pour permettre une discussion plus approfondie. Énumérons maintenant ces différents alcools.

## ALCOOL TOLYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^2[C^{12}H^4(C^2H^4)].H^2O^2$.
Atom. . . . . . . . . . . . . . . . . $C^6H^4\langle {}^{CH^3}_{CH^2OH}$.

Syn. : *Alcool paratolylique* ou *paraméthylbenzylique.*

Découvert par M. Cannizzaro en 1862.

Aiguilles incolores, fusibles à 59°.

Point d'ébullition 217°.

Peu soluble dans l'eau froide, un peu davantage à l'ébullition.

Soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique il fournit un éther *tolylchlorhydrique* qu'on peut également préparer au moyen du paraxylène.

Cet alcool donne également un *pseudo-éther cyanhydrique,* qui paraît devoir fournir une série d'homologues supérieurs de cet alcool.

## ALCOOL PHÉNYLÉTHYLIQUE PRIMAIRE

Formules { Équiv. . . . . . . . . . . . . $C^2[C^2H^2(C^{12}H^6)]H^2O^2$.
Atom. . . . . . . . . . . . . $C^6H^5 — C^2H^2 — CH^2OH$.

Dérivé de l'aldéhyde phénylacétique comme il a été dit plus haut.

Liquide incolore bouillant à 212°.

Densité 1,0337 à 21°.

Donne par oxydation ménagée l'acide phénylacétique.

L'*éther acétique* de cet alcool bout à + 224°.

## ALCOOL TOLYLIQUE SECONDAIRE.

Syn. : *Acool styrolylique. — Acool phényléthylique secondaire.*

Dérivé de l'acétophénone ou de l'éthylbenzine monobromée ou monochlorée.

On a vu plus haut que cet alcool a été découvert par M. Berthelot, dont les résultats, à cet égard, ont été confirmés par M. Thorpe. Cette étude a ensuite été reprise par M. Radziszewski, qui a caractérisé cet alcool comme secondaire.

Liquide incolore insoluble dans l'eau, bouillant à 202°-203°. Densité 1,013.

L'*éther acétique* bout à 216° environ. Il se décompose à la distillation en acide acétique et styrolène.

L'*éther iodhydrique* bout vers 310.

L'*éther benzoïque* est cristallisable et volatil sans décomposition (M. Berthelot).

L'éther mixte *éthylstyrolylique* distille vers + 187° (M. Thorpe).

§ III

## ALCOOLS PHÉNYLPROPYLIQUES

Deux *alcools phénylpropyliques* $C^{18}H^{12}O^2$, encore peu connus, sont à mentionner après les alcools tolyliques.

1. L'un s'extrait du storax ou mieux par hydrogénation de l'alcool cinnamylique. C'est un alcool primaire homologue de l'alcool benzylique et de l'alcool phényléthylique. Il est parfois désigné sons le nom d'*alcool hydrocinnamique*.

Il bout à + 235°. Sa densité est de 1,008 à + 18°.

Par oxydation il fournit l'acide hydrocinnamique (MM. Fittig et Rugheimer).

2. L'autre alcool phénylpropylique est secondaire, il dérive de la propiophénone par hydrogénation.

Il bout à 211°.

Il est homologue de l'alcool phényléthylique secondaire.

§ IV

## ALCOOLS $C^{20}H^{14}O^2$.

Deux alcools également répondent à la formule $C^{20}H^{14}O^2$ (sans compter le thymol qui fait partie des phénols).

1. L'un est l'*alcool cuminique primaire,* préparé en traitant par la potasse alcoolique l'aldéhyde cuminique, contenu dans l'essence romaine de cumin. Il a été découvert par M. Krass en 1854.

C'est un corps incolore, doué d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Il bout à + 243°.

2. Le second est un alcool tertiaire obtenu au moyen du chlorure phénylacétique et du zinc-méthyle.

Aiguilles incolores, fusibles à + 22°. Point d'ébullition 230° environ.

C'est, en somme, l'alcool butylique tertiaire dans lequel une molécule méthylique est remplacée par de la benzine. Dans la nomenclature de M. Kolbe, son nom est donc *diméthylbenzylcarbinol.*

§ V

## ALCOOL SYCOCÉRYLIQUE $C^{36}H^{30}O^{2}$.

Cet alcool a été découvert par MM. Warren de la Rüe et Muller, dans la résine du *Ficus rubiginosa,* où il existe à l'état d'éther acétique, qu'on peut séparer à l'état cristallisé. Cet éther, saponifié par la potasse alcoolique, donne l'alcool sycocérylique.

**Propriétés.** — Ce corps cristallise en prismes menus, présentant l'aspect de la caféine. Il est fusible à 90°.

Insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc.

Cet alcool forme des éthers avec les acides chlorhydrique, acétique, benzoïque, etc.

§ VI

## ALCOOL ILICIQUE

Formule Équiv. $C^{50}H^{44}O^{2}$
Atom. $C^{25}H^{44}O$.

Ce corps, retiré de la glu par J. Personne, a été récemment caractérisé comme alcool par M. J. Personne fils.

**Propriétés.** — Il cristallise en aiguilles nacrées, fusibles à + 175°.

Insoluble dans l'eau froide, il se dissout dans l'alcool concentré, dans le chloroforme et dans l'éther.

Le point d'ébullition est situé au delà de 350°.

**Dérivés.** — L'alcool ilicique est susceptible de former des éthers.

L'*éther acétique* cristallise. Son point de fusion est voisin de + 205°. (M. J. Personne fils.)

# CHAPITRE V

## ALCOOLS CINNAMÉNIQUES

Formule générale, $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Les alcools qui répondent à cette formule générale ne constituent pas un groupe parfaitement homogène.

Nous y trouvons en effet l'alcool cinnamique ou cinnamylique $C^{18}H^{10}O^2$, alcool primaire qui paraît correspondre à l'alcool allylique dans lequel on aurait substitué la benzine à son volume d'hydrogène.

La cholestérine, que sa formule $C^{52}H^{44}O^2$ place dans la même classe, est cependant bien différente par ses propriétés et ses réactions.

Ces deux alcools constituent chacun le noyau d'un groupe de corps intéressants soit au point de vue de la chimie pure, on pourrait presque ajouter ici la chimie industrielle, soit enfin pour les études biologiques.

## § I

## ALCOOL CINNAMYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . . . . . $C^{18}H^{10}O^2$.
atom. . . . . . . . . $\text{C}\!\!\!-^9H^{10}\text{O}\!\!\!-$ ou $\text{C}\!\!\!-^6H^5\text{C}\!\!\!-H = CHC4^2\text{O}\!\!\!-H$.

Syn. : *Alcool cinnamique*, — *Alcool cinnylique*, — *Styrone*, — *Péruvine*, etc.

L'alcool cynnamylique a été découvert par E. Simon.

Il existe dans le styrax, le baume du Pérou.

On le prépare au moyen de la *styracine* ou éther cynnamylcinnamique (Bonastre) que l'on fait bouillir avec de la potasse :

$$\underbrace{C^{18}H^8(C^{18}H^8O^4)}_{\text{Styracine}} + KHO^2 = \underbrace{C^{18}H^8(H^2O^2)}_{\text{Alcool cinnamylique.}} + \underbrace{C^{18}H^7KO^4}_{\text{Cinnamate de potasse.}}$$

La matière, d'abord liquide, finit par se solidifier, et l'eau saturée d'alcool cinna

mylique, laiteuse au moment où on la recueille, s'éclaircit par le repos, et se trouve alors remplie de cristaux aiguillés d'alcool cinnamylique.

On peut encore chauffer l'aldéhyde cinnamique avec une solution alcoolique de potasse.

On voit que cet alcool fait fonction d'alcool primaire.

La synthèse de l'acide cinnamique annoncée, par M. Th. Swartz, à partir du bromostyrol, entraînerait celle de l'alcool cinnamylique — toutefois les récentes expériences de M. Erlenmeyer n'ont pas confirmé celles de M. Th. Swartz.

**Propriétés.** — Aiguilles incolores, réfringentes, fusibles à + 330.

L'odeur en est agréable. Point d'ébullition + 262°.

Ce corps est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles.

**Réactions.** — L'oxydation ménagée (noir de platine) donne successivement l'*aldéhyde-cinnamique* $C^{18}H^8O^2$, puis l'*acide cinnamique* $C^{18}H^8O^4$ (M. Strecker).

Par l'acide nitrique, à l'ébullition, on obtient de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique.

### ÉTHERS.

L'alcool cinnamylique fournit des éthers, étudiés principalement par M. G. Ramdohr. Ils sont difficiles à isoler à l'état de pureté.

**Éther cinnamyl-chlorhydrique** $C^{16}H^8(HCl)$.

**Éther cinnamyl-iodhydrique** $C^{18}H^8(HCl)$.

**Éther cinnamyl-cyanhydrique** $C^{18}H^8(HCy)$. — Cet éther, traité par la potasse, n'a pas donné l'homologue supérieur de l'acide cinnamique.

Les éthers mixtes *cinnamyl-cinnamylique* $C^{18}H^8(C^{18}H^{10}O^2)$ et *cinnamyl-éthylique* $C^{18}H^8(C^4H^6O^2)$, obtenus par les méthodes habituelles, sont à peine distillables et se purifient difficilement.

## § II

## ALCOOL CHOLESTÉRIQUE

Formules { Équiv. . . . . . . . . . . . . . . . . . . $C^{52}H^{44}O^2$.
Atom . . . . . . . . . . . . . . . . . . $C^{26}H^{43}OH$.

Syn. : *Cholestérine.*

Découverte par Conradi en 1775, elle a d'abord été confondue avec d'autres substances comme le blanc de baleine (Fourcroy). M. Chevreul en 1815 l'a carac-

térisée comme espèce chimique et lui a donné son nom actuel (de χολη, bile, et στερεός, solide). Sa fonction alcoolique a été établie par M. Berthelot.

C'est une substance très répandue dans l'économie animale, et même dans le règne végétal.

On la trouve principalement dans la bile et les composés biliaires; certains calculs biliaires en sont presque exclusivement formés.

**Préparation.** — On retire la cholestérine des calculs bilaires, que l'on choisit aussi légers que possible, cristallins et facilement fusibles. On les pulvérise, et on les chauffe en présence d'un alcali (chaux), ce qui élimine les corps gras. On reprend le résidu insoluble dans l'eau au moyen de l'alcool et de l'éther, et on fait cristalliser.

**Propriétés.** — La cholestérine se présente habituellement en feuillets incolores, nacrés, réfringents, sans saveur.

Si l'on s'est servi pour la cristallisation d'un mélange d'alcool et d'éther, on obtient des cristaux rectangulaires obliques, déterminables. Ils retiennent une molécule d'eau, qu'ils perdent à 100°.

La densité de la cholestérine est de 1,045 à + 15°.

Son point de fusion n'est point déterminé avec certitude, ce qui tient peut-être à la présence de deux isomères.

Les différents observateurs donnent des chiffres qui vont de + 135° à + 145°.

C'est un corps lévogyre $[\alpha] = -34°$.

Ce pouvoir varie suivant la nature du dissolvant (O. Hesse).

Quand on chauffe la cholestérine à l'abri du contact de l'air, on peut la sublimer en partie.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther, le pétrole et le chloroforme.

**Réactions.** — La cholestérine présente une réaction colorée assez précieuse et qui peut servir à la reconnaître dans la plupart des cas.

Dans une solution chloroformique de cet alcool, si l'on vient à ajouter un peu d'acide sulfurique concentré et qu'on agite le tout, le chloroforme se colore rapidement en rouge, pendant que l'acide rassemblé au fond est nuancé d'une vive fluorescence verte. A ce moment, si l'on verse dans une capsule légèrement humectée d'eau quelques gouttes de la solution chloroformique rouge, la nuance passe au bleu, au vert et finalement au jaune.

On peut aussi évaporer, en présence de traces de cholestérine, un mélange d'acide chlorhydrique et de perchlorure de fer, on obtient un résidu d'une belle couleur violette (M. Schiff).

La cholestérine résiste à l'action de la potasse, même à l'ébullition.

Elle se combine au chlore et au brome en fournissant des produits d'addition ou de substitution assez mal définis (MM. Meissner et Schwendler).

Par oxydation, la cholestérine fournit un certain nombre de produits au nombre desquels l'acide cholestérique $C^{48}H^{42}O^{8}$ (Redhenbacher) et autres analogues. — Ces expériences ont été depuis reprises par M. Latschinoff, puis par M. Loebisch.

L'acide sulfurique et l'acide phosphorique la changent en divers carbures d'hydrogène (M. Zwenger).

On a décrit un *cholestérate de sodium* $C^{52}H^{43}NaO^2$ (M. Lindenmeyer), qui a permis de préparer un *éther mixte cholestérylcholestérique.*

## ÉTHERS

La cholestérine est un alcool monoatomique, à ce titre elle donne avec les acides des éthers dont l'étude est due principalement à M. Berthelot.

**Éther cholestéryl chlorhydrique** $C^{52}H^{42}(HCl)$.

**Éther cholestéryl acétique** $C^{52}H^{42}(C^4H^4O^4)$ fusible à $+ 92^o$.

**Éther cholestéryl stéarique** $C^{52}H^{42}(C^{36}H^{36}H^4)$ fusible à $+ 65^o$.

**Éther cholestéryl benzoïque** $C^{52}H^{42}(C^{14}H^6O^4)$.

Cristaux tabulaires épais fusibles vers $125^o$.

## ISOCHOLESTÉRINE.

L'éther benzoïque, dont il vient d'être fait mention, présente un intérêt spécial en ce sens que l'on en connaît deux isomères, ou pour mieux dire, deux variétés provenant de deux alcools cholestériques : la *cholestérine* et l'*isocholestérine.* Cette dernière, en effet, aurait été rencontrée, à côté de la première, dans le suint de mouton (Hartmann). Pour les séparer, on transforme en éther benzoïque et on fait cristalliser dans l'éther ordinaire.

A côté des cristaux tabulaires indiqués plus haut on trouve des aiguilles qui, saponifiées par la potasse, fournissent l'*isocholestérine.*

**Propriétés.** — C'est un corps soluble dans l'éther et l'acétone, qui l'abandonnent sous la forme d'aiguilles légères. Dans l'alcool on n'obtient que des flocons ou une masse visqueuse, parfois la solution alcoolique refroidie se prend en gelée.

Rien avec le chloroforme et l'acide sulfurique.

Le point de fusion est voisin de $137^o$.

Quant à l'**éther acétique** de cet alcool, il cristallise dans l'acétone en houppes brillantes fusibles à $+ 190^o$.

## PARACHOLESTÉRINE. — PHYTOSTÉRINE

On peut enfin dire un mot d'une *paracholestérine* décrite par MM. Reinke et

Rodewald, laquelle paraît identique avec une autre substance extraite de diverses légumineuses.

Cette substance, découverte par Beneke, et confondue par lui avec la cholestérine, répond à la formule $C^{52}H^{44}O^{2}.H^{2}O^{2}$, elle cristallise anhydre dans l'éther, en aiguilles soyeuses, fusibles à + 133°.

Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]j = +32°,5$.

C'est la *phytostérine*, isomère de la cholestérine et, d'après M. Hesse, identique avec la paracholestérine.

# CHAPITRE VI

## ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^2$

En continuant la série des alcools monoatomiques de moins en moins saturés on trouve encore à signaler un certain nombre d'alcools, mais qui sont loin d'offrir la même importance.

Toutefois nous n'aurons pas de type à citer pour la formule générale

$$C^{2n}H^{2n-10}O^2.$$

Il en est de même pour la formule $C^{2n}H^{2n-12}O^2$.

Parmi les alcools $C^{2n}H^{2n-14}O^2$, nous aurons le benzhydrol et deux de ses homologues, qui sont tous les deux secondaires. Le diméthylbenzylcarbinol $C^{26}H^{12}O^2$ viendrait se placer à côté, mais c'est un alcool tertiaire, et il nous paraît plus logique de réunir en un seul groupe tous les alcools tertiaires dont la formule est incomplète au point de vue de la saturation par l'hydrogène. (Voy. Chap. VII.)

## § I

## DIPHÉNYLCARBINOL

| | | |
|---|---|---|
| Formules | Équiv. . . . . . . . . . . . . . . . . . | $C^{26}H^{12}O^2$. |
| | Aatom. . . . . . . . . . . . . . . . . . | $(C^6H^5)^2CH.OH$. |

Syn. : *Benzhydrol.*

Alcool secondaire dérivé par hydrogénation de la benzophénone.

**Propriétés.** — Le benzhydrol résiste, à 200°, à l'action de la potasse.

Les éthers du benzhydrol sont peu connus. Toutefois les dérivés métalliques analogues aux mercaptides ont été obtenus par M. Engler.

§ II

## HYDRATE DE TOLUYLÈNE $C^{28}H^{14}O^{2}$

Cet homologue du benzhydrol dérive d'un alcool diatomique, l'hydrobenzoïne (voir p.  ).

Il se présente en aiguilles fusibles vers + 62°.

Soluble dans l'alcool et l'éther.

§ III

## DIMÉTHYLBENZHYDROL

Formules { Équiv. . . . . . . . . . . . . . . . . $C^{30}H^{16}O^{2}$
Atom . . . . . . . . . . . . . . . . $(C^{6}H^{4}CH^{3})^{2}CH.OH$.

Alcool secondaire obtenu par hydrogénation de la diméthylphénylacétone (M. Weiler).

Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 61°-62°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Dans ces temps derniers son étude a été reprise par MM. Ador et Crafts.

# CHAPITRE VII

## ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-16}O^2$

## ALCOOL FLUORÉNYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . . . . . . . . $C^{26}H^{10}O^2$
Atom. . . , . . . . . . . . . $\text{Є}^{13}H^9\text{ӨH}$

Syn. : *Alcool fluorénique.*

L'alcool fluorénylique, découvert en 1875 par M. Barbier, qui l'a dérivé du fluorène (Voy. Carbures d'hydrogène), est un alcool secondaire que l'on prépare au moyen d'un diphénylène-carbonyle et de l'amalgame de sodium.

M. Friedlander a, depuis, obtenu le même alcool au moyen d'un diphénylène-glycolate de sodium.

**Propriétés.** — C'est un corps qui cristallise en feuillets hexagonaux, incolores et brillants. Il fond à + 153°.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'oxydation par l'acide chromique le ramène au diphénylène-carbonyle.

### ÉTHERS.

**Éther fluorényl acétique** $C^{26}H^8(C^4H^4O^4)$. — Se prépare au moyen de l'anhydride acétique à 100° (M. Barbier). On le fait recristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

Lamelles rhomboïdales fusibles à + 75°.

**Éther fluorénique** $C^{26}H^8(C^{26}H^{10}O^2)$. — Se forme sous l'influence de la chaleur aux dépens de l'alcool, maintenu à une température supérieure à son point de fusion (M. Barbier).

C'est une masse fusible aux environs de + 290°.

# CHAPITRE VIII

## ALCOOLS TERTIAIRES NON SATURÉS

Les alcools tertiaires n'ont pas été repartis dans les différentes classes d'alcools non saturés.

Il eût été trop artificiel de séparer le diméthylallylcarbinol $C^{12}H^{12}O^2$ du diméthylbenzylcarbinol $C^{28}H^{12}O^2$ par exemple, ou encore le diallylméthylcarbinol $C^{16}H^{14}O^2$ du diméthylallylcarbinol $C^{12}H^{13}O^2$.

Ou enfin le diisopropylallylcarbinol du diallylisopropylcarbinol.

Cette série d'alcools tertiaires, découverts et étudiés surtout par MM. Saytzeff, et dans lesquels figure la molécule allylique, constitue un groupe homogène qu'il ne nous a pas paru possible de scinder.

D'autre part, la constitution et le mode de formation de tous les alcools tertiaires est tellement semblable, que nous trouvons avantage à les décrire tous ensemble malgré la disproportion de la teneur en hydrogène, que l'on rencontre notamment dans le triphénylcarbinol, par lequel nous terminerons la série.

§ I

## DIMÉTHYLALLYLCARBINOL

Formule { Équiv. $C^{12}H^{12}O^2$
Atom. $(\text{C}^2H^3)^2(\text{C}^3H^5)\text{C},\text{O}H$.

On le prépare en traitant l'iodure d'allyle par le zinc, en présence de l'acétone.

C'est un corps doué d'une odeur camphrée, qui forme avec l'eau un hydrate défini.

Il bout à + 119°,5.

On a décrit un *éther acétique* bouillant à 137° environ. Cet éther peut fixer $Br^2$. Réaction d'addition évidemment due à la présence de la molécule allylique dans le composé. (MM. A. et M. Saytzef.)

## § II

## DIÉTHYLALLYLCARBINOL

Formule { Équiv. $C^{16}H^{16}O^{2}$
Atom. $(C^{2}H^{5})^{2}(C^{3}H^{5})C.OH$.

Obtenu comme le précédent, en substituant le propione à l'acétone ordinaire.
Liquide incolore, à odeur camphrée.
Il bout à + 156°.
Il se combine énergiquement au brome. (MM. A. Staytzeff et Schirokoff.)

## § III

## DIPROPYLALLYLCARBINOL

Formules { Équiv. $C^{20}H^{20}O^{2}$
Atom. $C(C^{3}H^{7})^{2}(C^{3}H^{5}),OH$

S'obtient avec la dipropylacétone, l'éther allyliodhydrique et le zinc.
C'est un liquide incolore, bouillant à + 193°.
Densité à 0° : 0,8602.
Insoluble dans l'eau, il fixe le brome avec énergie.

L'*éther acétique* bout à + 210. (MM. P. et A. Saytzeff.)

## § IV

## DIISOPROPYLALLYLCARBINOL

Formule { Équiv. $C^{20}H^{20}O^{2}$
Atom. $C^{10}H^{20}O$

Se prépare en faisant agir le zinc sur un mélange d'éther allyliodhydrique et d'isopropylacétone.
C'est un liquide bouillant à + 171°.
Densité à 0°,0,867.
Insoluble dans l'eau.
Il se combine au brome avec énergie (M. Lebedinsky).

§ V

## DIALLYLMÉTHYLCARBINOL

Formule { Équiv. $C^{16}H^{14}O^2$
Atom. $(C^3H^5)^2(CH^3)C.OH$

Obtenu par l'action du zinc sur un mélange d'éther acétique et d'éther allyliodhydrique.

C'est un liquide bouillant à + 158°.

Il se combine énergiquement au brome et fixe $Br^4$.

Il en est de même de l'éther acétique de cet alcool tertiaire.

Ces combinaisons bromées sont instables. (MM. A. Saytzeff et Sorokin.)

§ VI

## DIALLYLPROPYLCARBINOL

Formule { Équiv. $C^{20}H^{18}O^2$
Atom. $(C^3H^5)^2(C^3H^7)C.OH.$

Obtenu comme le précédent, en remplaçant l'éther acétique par l'éther butyrique.

Liquide bouillant à + 194°.

Densité à 0°, 0,87.

Se combine avec le brome. (MM. P. et A. Saytzeff.)

§ VI

## DIALLYLISOPROPYLCARBINOL

Formule { Équiv. $C^{20}H^{18}O^3$
Atom. $C^{10}H^{18}O.$

Isomère du précédent, formé dans les mêmes conditions, mais en remplaçant l'éther butyrique ordinaire par l'éther de l'acide isobutyrique.

Liquide incolore, insoluble dans l'eau.

Point d'ébullition : + 182°-185°.

Densité à 0°,0,865. (MM. Saytzeff et Riobinin.)

## § VIII

## DIMÉTHYLBENZYLCARBINOL

Formule { Équiv. $C^{18}H^{12}O^{2}$
Atom. $(CH^{3})^{2}(C^{6}H^{5})C.OH$.

Obtenu par M. Popoff par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de phénylacétyle.

C'est un corps qui cristallise en longues aiguilles fusibles à + 20°.

Point d'ébullition : + 225° environ,

## § IX

## TRIPHÉNYLCARBINOL

Formule { Équiv. $C^{38}H^{16}O^{2}$
Atom. $(C^{6}H^{5})^{3}C.OH$.

Découvert par M. Hémilian.

Alcool tertiaire triphénylé, dérivant d'une molécule de formène triphénylé soumise à l'oxydation ménagée, par exemple au moyen de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse.

**Propriétés.** — C'est un corps qui cristallise nettement, dans le système clinorhombique.

Il fond à 157°. Il est très stable.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

On a décrit :

Un *dérivé sodé*,

Un *éther chlorhydrique*,

Un *éther acétique*,

Un *éther mixte éthylique* du triphényl-carbinol. Ces composés sont instables.

Le triphénylcarbinol présente un degré d'intérêt tout spécial à cause des relations, mises en évidence dans ces temps derniers, et qui le rattachent à presque toutes les matières colorantes dérivées des phénols, ou qui proviennent de l'aniline et de ses homologues.

Si ces relations sont confirmées d'une manière définitive, elles conduiront à une simplification remarquable en ce qui touche la théorie de ces composés si importants à tous égards.

§ X

# PHÉNYLANTHRANOL

Formules { Équiv. $C^{40}H^{14}O^2$ ; Atom. $C^{20}H^{14}O$ ou $C^6H^4 \langle {C-C^6H^5 \atop COH} \rangle C^6H^4$

On peut aussi considérer comme alcool tertiaire d'une nature spéciale le phénylanthranol, composé qui se rattache au triphénylméthane, comme le triphénylcarbinol, et qui est, comme lui, intéressant à connaître pour la théorie des matières colorantes, du moins en ce qui concerne les phtalidines, qui peuvent être envisagées comme ses dérivés (Voy. Généralités : Phtaléines, Phtalines, Phtalidines, etc.) (M. Baeyer).

**Préparation.** — Le phénylanthranol se produit quand on traite l'*acide triphénylméthane-carbonique* par des déshydratants comme l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. On recristallise dans l'alcool.

**Propriétés.** — Aiguilles jaunes, fusibles à +144°.
Soluble dans l'alcool, l'acétone, l'éther, les alcalis et les carbonates alcalins.

**Réactions.** — Chauffé avec de la poudre de zinc, il donne du phénylanthracène.
L'acide chromique le convertit en *phényloxanthranol* $C^{14}H^{10}O^4$.
L'anhydride acétique fournit un *éther acétique* en aiguilles fusibles à +166°.

---

## BIBLIOGRAPHIE.

Ador et Crafts. — *Deuts. Chem. Ges.* 1878, p. 2175.
Aronheim. — *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. VII, p. 1581.
Baeyer. — *Deuts. chem. Ges.*, t. II, p. 398.
Barbier. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (5), t. VII, p. 479.
Baubigny. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XIX, p. 221.
Beilstein et Kuhlberg. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 162; t. X, p. 46, et t. XIII, p. 266.
Beneke. — *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 59.
Berthelot. — *Ann. de Ch. et Phys.* (3), t. LVI, p. 51.
Berthelot. — *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 102.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* t. LVI, p. 79; t. LXI, p. 471, et t. LXV, p. 396.
Berthelot. — *Bull. Soc. chim.*, 1868, t. X, p. 343.
Berthelot et de Luca. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. CI, p. 257, et t. XLIII, p. 286.
Biot. — *Comptes Rendus*, t. XII, p. 371, t. LXII, p. 859.
Bohler. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 164.

Cahours et Hoffmann. — *Comptes Rendus*, t. XLII, p. 217.
Cannizzaro. — *Il nuovo Cimento*, t. I, p. 84; t. II, p. 212.
Cannizzaro. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. XL, p. 234, t. XLIII, p. 349, et t. XLV, p. 468.
Cannezzo. — *Comptes Rendus*, t. LIV, p. 1225, 1862.
Claus. — *Ann. der Chem. und Pharm. Suppl.*, t. CXXXI, p. 58.
Chevreul. — *Ann. de Ch.*, t. XCV, p. 7, et *Ann. de Ch. et Phys.*, t. II, p. 346, 1856,
Crumpelik. — *Deuts. Chem. Ges.* 1870, p. 472.
Dumas. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. L, p. 252.
Emmerling et Engler. — *Deuts. chem. Ges.*, t. VI, p. 1005.
C. Engler. — *Deuts. Chem. Ges.* 1878, p. 915.
O. Ficher. — *Deuts. Chem. Ges.* 1878, p. 951.
Fittig et Rugheimer. — *Deuts. ch. Ges.*, 1873, p. 214.
Fremy. — *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. LXX, p. 189.
Gerhardt. — *Ann. de Ch. et Phys.* (3), t. VII, p. 381.
Gladstone et Tribe. — *Soc. chim.*, t. XXI, p. 314.
Grimaux. — *Comptes Rendus*, t. LXV, p. 211.
Grodski et Kramer. — *Soc. chim.*, t. XXIV, p. 32.
Gundelach. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVI, p. 42.
Hartmann. — *Deuts. Chem. Ges.* 1873, p. 251.
Hemilian. — *Deuts. Chem. Ges.* 1874, p. 1203.
J. Personne fils. — *Comptes Rendus*. 30 juin 1884.
L. Henry. — *Soc. chim.*, XIV, p. 245.
L. Henry. — *Soc. chim.*, p. XV, p. 28, t. XVI, p. 295; t. XVII, 408.
L. Henry. — *Soc. chim.*, t. XVIII, p. 232 et 414; t. XXII, p. 287 et 513.
Hesse. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXCII, p. 175.
Hoffmann. — *Soc. chim.*, t. XIII, p. 54, et t. XII, p. 294.
Hoffmann. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LIV, p. 200.
Hoppe-Seyler. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 244
Hucbner et Muller. — *Soc. chim.*, t. XIV, p. 236.
Jeanjean. — *Comptes Rendus* t. XLII, p. 857; t. XLIII, p. 103
Kachler. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 460.
Kraut. — *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. XCII, p. 66.
Kékulé. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (4), t. VIII, p. 150.
Latschinoff. — *Bull. Soc. Chem.*, t. XXVII, p. 456.
Lauth et Grimaux. — *Comptes Rendus*, decembre 1866.
Lauth et Grimaux. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 233.
Lebedinsky. — *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XXIII, p. 22.
Lieben. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 114.
Liecke. — *Ann. der Chem. und Pharm. Suppl.*, t. CXII, p. 316.
Limpricht. — *Deuts. chem. Ges.* 1873, p. 534.
Linnemann. — *Soc. chim.*, p. XVIII, p. 328.
Linnemann. — *Ann. der Chem. und Pharm. Suppl.*, t. III, p. 257. 1865.
Lœbisch. — *Deuts. chem. Ges.* 1872, p. 510.
Maercker. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 55, et t. VII, p. 171.
Moldenhauer et Wislicenus. — *Zeitschrift für Chem.*, 1866, p. 122.
De Montgolfer. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (5), t. XIX, p. 5.
Moriya. — *Journ. of the Chem. Soc.*, t. XXXIX, p. 77.
Muller. — *Soc. chim.*, t. XXI, p. 505.
Oppenheim et Kramer. — *Soc. chim.*, t. II, p. 97.
Oppenheim. — *Soc. chim.* 1861, p. 97, et 1864, t. I, p. 364.
Otto. — *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 381.
Pelletier et Caventon. — *Ann. de Ch. et Phys.*, t. LVII, p. 145.
Pelouze. — *C. R.*, t. XI, p. 365, 1841.
Pierlot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LVI, p. 291.
Plauer. — *Rép. de Ch. pure*, p. 482, 1861.
Popoff. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIV, p. 458.
Radziszewski. — *Deuts. chem. Ges.*, t. VII, p. 140.
G. Ramdohr. — *Zeitschrift für Pharm.*, 1858, p. 115.
Ritthausen. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 420, 1863.
P. et A. Saytzeff. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 537.
A. et M. Saytzeff. — *Deuts. chem. Ges.* 1876, p. 77 et 1601.
A. Saytzeff et Sorokin. — *Deuts. chem. Ges.* 1876, p. 277.
Saytzeff et Canonnikoff. — *Liebig's Ann.*, t. CLXXXV, p. 191.

A. Saytzeff et Riobinin. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 199.
Scharling. — *Ann. de Ch. et de Phy.* (3), t. XLVII, p. 385.
Scharling. — *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CXV, p. 90 et 183.
Schiff. — *Rép. de Ch. pure*, p. 208, 1861.
Schirokof et A. Saytzeff. — *Ann. der Chem. und Pharm.* (*Suppl.*), t. XXXI, p. 67.
E. Simon. — *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. XXXI, p. 274.
Sintenis. — *Deuts. chem. Ges.* 1871, p. 697.
Strecker. — *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. LXX, p. 10, et t. LXXII, p. 112.
Thorpe. — *Proceed. of the Roy. Soc.*, t. XVIII, p. 123.
Toel. — *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. LXX, p. 3.
Tollens et Henninger. — *Soc. chim.*, t. XI, p. 394.
Tollens et Rinne. — *Bull. soc. chim.*, t. XVI, p. 112 et 110.
Tollens et Rinne. — *Bull. soc. chim.*, t. XXIII, p. 323.
Tollens et Weber. *Soc. chim.*, t. X, p. 83.
Vollrath. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 342.
Vogt et Henninger — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 548.
Warren de la Rue et H. Muller. — *Repert. de Ch. pure*, p. 410, 1860.
Weiler. — *Deuts. Chem. Ges.* 1874, p. 1184.
Wagner. — *Journ. Soc. chim. russe* (1), t. IX, p. 125.
Walitzky. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 262.
Walter. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXII, p. 83.
Wertheim. — *Ann. der Chem. und Pharm.* (*Suppl.*), t. LI, p. 309, et t. LV, p. 297.
J. Wolff. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXV, p. 299.
Wurtz. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LI, p. 91.
Zagoumeny. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVI, p. 452.
Zinin. — *Bull. de l'Acad. de St-Pétersbourg*, t. XIII, p. 360.
Zwenger. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLVI, p. 446.

# LIVRE II

## ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS

Syn. : *Diacools.*

### GÉNÉRALITÉS. — MODES DE FORMATION.

Les glycols sont des alcools diatomiques. Ailleurs on a relaté les origines de ces dénominations (Voy. GÉNÉRALITÉS), intermédiaires entre la glycérine triatomique et les alcools monoatomiques, avec les circonstances et les particularités historiques en vertu desquelles ils ont été baptisés *glycols* par M. Wurtz, qui les a découverts en 1856.

Ce qu'il y a de particulièrement remarquable dans cette classe importante de composés, c'est que, prévus théoriquement, et isolés depuis en vertu de déductions, et par des méthodes purement rationnelles, ils réalisent d'une manière aussi complète que possible le principe de la superposition des réactions qui est, comme on sait, la base de la théorie des alcools polyatomiques.

D'autre part, ces glycols sont jusqu'ici la seule classe d'alcools polyatomiques que l'on obtienne couramment par synthèse totale.

Et même, bien que la nature nous montre un assez grand nombre de dérivés plus ou moins rapprochés des glycols, on peut dire que leur préparation s'effectue presque exclusivement par voie synthétique.

Les modes de formation par synthèse sont variés. On peut partir :

1° D'un carbure éthylénique;

2° D'un carbure plus incomplet ;

3° D'un aldéhyde ou d'un acétone en $O^4$ ;

4° De composés plus ou moins complexes et de réactions variables.

1. Au moyen des carbures éthyléniques $C^4H^4$ et homologues.

On obtient un éther du glycol en fixant un élément haloïde (chlore, brome, iode) sur le carbure :

$$C^4H^4 + Br^2 = C^5H^4Br^2 = \underbrace{C^4H^2(HBr)(HBr)}_{\text{Glycol dibromhydrique.}}$$

$$C^4H^4 + I^2 = C^4H^4I^2 = \underbrace{C^4H^2(HI)(HI)}_{\text{Glycol diiodhydrique.}}$$

Ces éthers diacides, traités par l'acétate d'argent, sont transformés en glycol diacétique,

$$C^4H^2(HI)(HI) + 2C^4H^3AgO^4 = \underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol diacétique.}} + 2AgI$$

Enfin le glycol diacétique, saponifié par un alcali, fournit le glycol lui-même :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2).$$

Telle est la série de réactions dont s'est servi M. Wurtz pour réaliser par voie synthétique la création de cette nouvelle classe d'alcools.

Depuis, M. Carius a fait voir qu'on peut atteindre plus rapidement le même résultat en fixant l'acide hypochloreux sur l'éthylène :

$$C^4H^4 + HClO^2 = \underbrace{C^4H^2(HCl)(H^2O^2)}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}}$$

La monochlorhydrine ainsi obtenue est directement saponifiable par les alcalis.

M. Schutzenberger, à son tour, a montré qu'on obtient un éther acétochlorhydrique du glycol, en fixant l'acétate hypochloreux sur l'éthylène :

$$C^4H^4 + C^4H^2O^2(HClO^2) = C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4).$$

2. Au lieu d'un carbure éthylénique $C^{2n}H^{2n}(—)$, prenons un carbure acétylénique $C^{2n}H^{2n-2}(-)(-)$.

M. Berthelot a montré que l'acide iodhydrique se combine à l'acétylène avec formation d'iodure d'éthylène qui n'est autre que la diiodhydrine du glycol :

$$C^4H^2(—)(—) + 2(HI) = C^4H^2(HI)(HI).$$

De même, l'essence de térébenthine ou plus exactement les carbures $(C^{20}H^{16}(-)(-)$, le terpilène en particulier, qui fournissent, avec l'acide chlorhydrique, des chlorhydrates

$$C^{20}H^{16}(HCl)(HCl)$$

transformables ultérieurement en alcools

$$C^{20}H^{16}(H^2O^2)\,(H^2O^2)$$

dont il existe plusieurs variétés isomériques.

Dans ce cas, le produit ne dérive plus d'un carbure saturé d'hydrogène ; ou plutôt la saturation, au lieu d'être absolue, est simplement relative, ainsi que cela se passe notamment à propos des glycols de plus en plus incomplets, à molécule de plus en plus considérable que l'on dérive des carbures au sein desquels s'accumulent les résidus benzénique ou phénylique.

3. Enfin, si l'on traite par les méthodes d'hydrogénation les aldéhydes à 4 équivalents d'oxygène, on arrive à former des glycols. Et tel est le mode le plus intéressant peut-être, et le plus fécond en résultats.

Les aldéhydes ordinaires doublent leur molécule avec fixation d'hydrogène. Exemple l'aldéhyde ordinaire (M. Kékulé) :

$$2(C^4H^4O^2) + H^2 = \underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Butylglycol.}}$$

De même, les acétones conduisent à des glycols particuliers, comme la pinacone, étudiée surtout par M. Friedel :

$$\underbrace{2(C^6H^6O^2)}_{\text{Acétone.}} + H^2 + \underbrace{C^{12}H^{14}O^4}_{\text{Pinacone.}}$$

La pinacone constitue le type nouveau d'un groupe d'alcools diatomiques dans lesquels la condensation, ou la polymérisation, s'effectue par un mécanisme spécial.

## CLASSIFICATION DES GLYCOLS.

Elle est, au fond, de tout point comparable à celles des alcools monoatomiques. Elle en découle rationnellement toutes les fois que les règles qui nous ont servi pour les alcools monoatomiques peuvent recevoir leur application.

C'est ainsi que nous distinguerons les glycols d'après leur saturation plus ou moins complète.

Les glycols saturés, qui sont les plus nombreux et les plus importants, ont pour formule

$$C^{2n}H^{2n+2}O^4,$$

puis viendront les alcools non saturés :

Glycols $C^{2n}H^{2n}O^4$
Glycols $C^{2n}H^{2n-2}O^4$,
Glycols $C^{2n}H^{2n-4}O^4$,

Et ainsi de suite.

Rien ne serait plus simple, en théorie, que de baser les subdivisions sur la superposition des fonctions alcooliques primaire, secondaire et tertiaire ; malheureusement nous sommes obligés ici de poser immédiatement des restrictions.

Le glycol éthylénique, il est vrai, nous offrira, dans toute sa netteté, le type de l'alcool deux fois primaire.

Mais, à mesure que l'on s'élève dans l'échelle des homologues, l'incertitude s'accroît en raison du nombre des isoméries possibles et des transformations, des transpositions comme on dit, qui viennent altérer l'ordre et la nature normale des réactions.

Tant que de nombreux dérivés n'ont pas été obtenus et étudiés de manière à supprimer toute hésitation, il est très délicat de décider si l'on est en présence d'un glycol, biprimaire, ou primaire-secondaire, bisecondaire ou secondaire-tertiaire, primaire-tertiaire, ou bisecondaire, etc.

Et il est facile de comprendre qu'une seule fonction alcoolique primaire, dérivée par exemple d'un aldéhyde nettement caractérisé, imprimera à toute la molécule du glycol un cachet unitaire qui voilera la seconde fonction, acétonique par hypothèse, c'est-à-dire secondaire, qui vient se juxtaposer.

Surtout, il manque pour les glycols de pouvoir suivre pas à pas la substitution du carbure à l'hydrogène dans le premier terme de la série.

Le carbinol ou alcool méthylique, en effet, par le nombre et la nature des substitutions effectuées dans sa molécule, rend compte des diverses modifications signalées par l'expérience, en ce qui concerne des alcools monoatomiques.

Pour les glycols, on a bien, comme point de départ, le glycol ordinaire, ou glycol éthylénique, dont la constitution biprimaire paraît suffisamment établie.

Mais en fait de glycols normaux, la série ne comprend que deux termes : le glycol éthylénique et le glycol propylénique de M. Géromont; ce qui est insuffisant pour servir de base à des déductions générales.

Encore est-il bon de remarquer que ce second glycol normal n'a point été formé à partir du précédent d'une manière régulière.

La science n'est donc pas encore assez riche à cet égard pour qu'il soit possible de pousser un peu loin les comparaisons..

Pourtant il serait injuste de méconnaître que, depuis ces dernières années, les progrès sur ce point aient été sensibles.

Au moment des expériences mémorables de M. Wurtz, et même pendant longtemps après, la série des glycols constituait une sorte d'anomalie relativement à leurs points d'ébullition. Rapprochons en effet les chiffres alors connus et acquis d'une manière définitive. On savait que :

| | | |
|---|---|---|
| Dans le glycol ordinaire, ou éthylglycol, le point d'ébullition est à | | 197°,5 |
| Propylglycol | — | 188°-189° |
| Butylglycol | — | 183°-18° |
| Amylglycol | — | 177° |
| Hexylglycol | — | 207° |
| Octylglycol | — | |

« On voit, comme l'écrivait M. Wurtz en 1865, que les quatre premiers termes de cette série présentent cette anomalie singulière que leurs points d'ébullition s'abaissent à mesure que la molécule se complique, tandis que, généralement, ces points d'ébullition s'élèvent avec la complication moléculaire. »

Depuis, les faits ont parlé, et les anomalies ci-dessus indiquées ont disparu, chacun des glycols en question trouvant sa place dans la série des composés isomères à laquelle il appartient.

Le propylglycol de M. Wurtz, par exemple, vient se placer derrière le glycol triméthylénique de M. Géromont, bouillant à 216°, c'est-à-dire 18° environ plus haut que le glycol ordinaire. Et comme dénomination, après avoir été appelé *isoglycol*, ou *hémiisoglycol* (M. Dossios), nous nous contenterons avec la plupart des auteurs de le regarder comme primaire-secondaire.

Et ainsi des autres, quand les faits connus sont assez nombreux pour se prêter avec fruit à la discussion.

En cas de doute, nous classerons les isomères par ordre de point d'ébullition, les points d'ébullition les plus élevés étant généralement ceux des alcools primaires.

Dans les alcools monoatomiques, on a plusieurs vérifications à choisir : comparaison des points d'ébullition dans les isomères, nature de l'aldéhyde, de l'acétone,

du carbonyle qui donne l'alcool par hydrogénation, étude de l'oxydation, présence ou absence d'acide, unitaire ou non, dérivé de l'alcool.

La superposition des fonctions amène trop souvent l'incertitude quand il s'agit des glycols, attendu qu'il est bien difficile de faire la part qui revient à chacune.

Les notions thermochimiques, d'autre part, ne sont pas encore suffisamment nombreuses et précises pour trancher les difficultés dont nous venons de donner un aperçu, et pour lesquelles il ne suffit pas d'établir dans les formules une concordance superficielle. Néanmoins nous adopterons le langage admis le plus généralement, c'est-à-dire que nous indiquerons la nature probable, biprimaire, primaire-secondaire, bisecondaire, primaire-tertiaire, secondaire-tertiaire, ou bitertiaire de chaque glycol, étant bien convenu, d'autre part, que les expressions ci-dessus sont prises dans une acception un peu différente de ce qui en est pour les alcools monoatomiques.

A cette condition, nous pourrons maintenir le parallélisme entre les glycols et les alcools monoatomiques.

Nous retrouverons même des analogies, et des analogies frappantes, en ce qui concerne l'influence du noyau benzine dans la production des alcools dits aromatiques.

A l'alcool benzylique monoatomique $C^{12}H^4(C^2H^4O^2)$ ou phénylcarbinol correspondra le glycol tollylénique $C^{12}H^4(C^4H^6O^4)$ et ses isomères.

La complication progressive de la molécule se produit et s'explique par le même mécanisme. La formule, incomplète au point de vue de l'hydrogène, n'entraîne pas dans les propriétés générales des modifications aussi profondes qu'on pourrait peut-être le supposer *à priori*, ce qui est, en somme, la conséquence directe de l'aptitude de la benzine à fonctionner comme un carbure saturé:

Des groupes nouveaux, tels que ceux des pinacones, des terpines, etc., seront la conséquence des formations dont il vient d'être question avec accumulations de plusieurs molécules acétoniques ou autres, soudées ensemble au moment de la réaction principale.

Enfin, la superposition des fonctions nous amènera à tenir compte non seulement des alcools primaire, secondaire, tertiaire, des éthers monoacides, restés alcools monoatomiques ou entraînant avec eux une fonction acide, aldéhyde, acétone, alcali, etc. Nous verrons ainsi se former un grand nombre de groupes.

Le plus important des groupes en question est celui des alcools-phénols (alphénols de M. Grimaux), qui comprend des composés importants, tels que la *saligénine*. Mais ce sujet complexe sera traité en même temps que les groupes d'origine semblable, provenant des autres alcools polyatomiques. (Voy. Quatrième Partie. — ALCOOLS A FONCTIONS COMPLEXES.)

# CHAPITRE I

## GLYCOLS SATURÉS

Formule générale : $C^{2n}H^{2n+2}O^4$.

C'est le groupe le plus nombreux et le plus important. Il comprend les composés suivants, dont la pluspart ont été découverts par M. Wurtz :

| | |
|---|---|
| Glycol ordinaire ou éthylénique | $C^4H^6O^4$. |
| Glycols propyléniques (deux isomères) | $C^6H^8O^4$. |
| Glycols butyléniques (quatre isomères) | $C^8H^{10}O^4$. |
| Glycols amyléniques (trois isomères) | $C^{10}H^{12}O^4$. |
| Glycols hexyléniques (trois isomères) | $C^{12}H^{14}O^4$. |
| . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | . . . . |
| Glycoloctylénique | $C^{16}H^{18}O^4$. |

§ I

## GLYCOL ORDINAIRE

$C^{2n}H^{2n+2}O^4$.

Formule { Équiv. $C^4H^6O^4$ ou $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Atom. $C^2H^4(OH)^2$, ou : $CH^2.OH$ | $CH^2.OH$.

Syn. : *Alcool éthylénique — Glycol éthylique — Éthylglycol.*

Ainsi qu'on l'a vu plus haut (p. 181), le glycol a été découvert, en 1856, par M. Wurtz, auquel on doit en outre une étude magistrale sur l'ensemble des propriétés et sur les principaux dérivés de ce corps si intéressant à tous égards.

A l'iodure d'éthylène, $C^4H^4I^2$, M. Wurtz ne tarda guère à substituer le bromure $C^4H^4Br^2$, qui se prépare si commodément, et se prête plus facilement aux doubles décompositions. Voici le premier procédé régulier de préparation qui fut adopté par lui.

**Préparation.** — Dans un mortier, on mélange par trituration 100 parties de bromure d'éthylène avec 180 parties d'acétate d'argent bien sec, on délaye dans un peu d'acide acétique cristallisable, et la pâte molle ainsi obtenue est introduite dans un matras scellé que l'on chauffe au bain-marie pendant plusieurs jours. Quand tout l'acétate d'argent est attaqué, ce que l'on reconnaît à ce que le bromure d'argent n'en contient plus trace, on épuise par l'éther, et la solution éthérée, soumise à la distillation fractionnée, donne à partir de 150° jusque vers 200°, un mélange de glycol, de glycol diacétique et de produits condensés dérivés du glycol :

$$\underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} + (2C^4H^3AgO^4) = 2AgBr + \underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)^2}_{\text{Glycol diacétique.}}.$$

Le liquide complexe ainsi obtenu est soumis à l'action de l'hydrate de potasse ou mieux de l'hydrate de baryte en solution aqueuse, et à la température de l'ébullition, jusqu'à ce qu'on arrive à une réaction franchement alcaline :

$$\underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)^2}_{\text{Glycol diacétique.}} + 2(BaO.HO) = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + (2C^4H^3BaO^4).$$

On maintient l'ébullition pendant une heure ou deux, après quoi un courant d'acide carbonique précipite la baryte en excès. On filtre et on évapore la dissolution. Quand l'acétate de baryte commence à se déposer à chaud, on le sépare au moyen d'un excès d'alcool concentré, qui dissout la totalité du glycol. On filtre à nouveau, on se débarrasse de l'alcool à la chaleur du bain-marie, on place ensuite le ballon dans un bain d'huile et l'on recueille ce qui passe de 140 à 230° environ. On rectifie une dernière fois : le glycol distille aux environs de 197°.

Mais ce procédé historique n'est plus celui qui sert à préparer le glycol.

M. Atkinson a commencé par substituer l'acétate de potasse à l'acétate d'argent, en conservant le bromure d'éthylène. On fait donc réagir, dans un appareil à reflux, une molécule de bromure d'éthylène et deux molécules d'acétate de potasse, le tout dissous dans de l'alcool à 80° centésimaux. Quand le dépôt de bromure de potassium cesse d'augmenter, la première phase de l'opération est terminée, le bromure d'éthylène est passé à l'état d'éther monoacétique du glycol :

$$\underbrace{C^4H^2(HBr)(HBr)}_{\text{Bromure d'éthylène.}} + 2C^4H^3KO^4 + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol monoacétique.}} + C^4H^4O^4 + 2KBr.$$

On décante la liqueur, on chasse l'alcool au bain-marie, puis on distille au bain d'huile jusque vers 250°.

A partir de 140°, ce qui passe est formé principalement par du glycol monoacétique. On le décompose, en liqueur aqueuse, par l'hydrate de baryte en excès, et on maintient quelques heures à 100° pour mettre en liberté la totalité du glycol :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4}_{\text{Glycol monoacétique.}} + BaHO^2 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Glycol.}} + C^4H^3BaO^4.$$

On filtre, on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter l'excédent de baryte, on filtre à nouveau, et on évapore presque à siccité au bain-marie. Le résidu est traité par l'alcool absolu, qui élimine l'acétate de baryte.

Il n'y a plus qu'à distiller la liqueur claire, d'abord au bain-marie pour enlever l'alcool, puis au bain d'huile pour recueillir le glycol, que l'on rectifie, pour terminer, en recueillant ce qui distille entre 190 et 200°.

Le procédé de M. Atkinson diffère très peu, comme on voit, de celui de M. Wurtz, il est encore assez pénible ; on a donc cherché à le simplifier.

M. Demole a proposé de faire bouillir pendant seize à dix-huit heures, au réfrigérant ascendant, 195 grammes de bromure d'éthylène avec 102 grammes d'acétate de potasse sec, et 200 grammes d'alcool à 91°.

On filtre pour séparer le bromure alcalin et l'on distille le liquide en fractionnant le produit. Il passe d'abord de l'alcool, de l'éther acétique et du bromure d'éthylène non décomposé, et en dernier lieu on recueille du glycol.

Le procédé le plus simple et le plus rapide a été indiqué par MM. Hufner et Zeller. Il consiste à traiter le bromure d'éthylène par le carbonate de potasse en liqueur aqueuse.

On met dans un ballon, muni d'un réfrigérant incliné, 188 grammes de bromure d'éthylène, 138 grammes de carbonate de potasse et environ 1 litre d'eau. On fait bouillir jusqu'à ce que le bromure d'éthylène ait disparu.

Après quoi, on concentre la solution et, par addition d'alcool absolu, l'on précipite, le bromure de potassium.

On filtre et on soumet le produit à la distillation fractionnée.

On recueille ainsi du premier coup une notable proportion de glycol pur.

A la rigueur, l'eau seule suffit à attaquer le bromure (M. Niederist), avec formation de glycol ; mais le rendement est bien plus faible que quand on ajoute du carbonate de potasse.

**Propriétés.** — Le glycol est liquide, légèrement visqueux, incolore, inodore, sa saveur est sucrée.

La densité à 0° est de 1,125.

Son point d'ébullition est + 197°,5.

Il a pour indice de réfraction 1,431.

Il est miscible en toutes proportions avec l'eau et l'alcool.

L'éther le dissout à peine.

**Réactions.** — Soumis à l'action de la chaleur rouge, dans un tube de porcelaine, il fournit des produits de décomposition analogues à ceux de l'alcool.

L'hydrogène naissant, provenant de l'acide iodhydrique, le transforme d'abord, à froid, en éther diiodhydrique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2HI = C^4H^2(HI)(HI) + 2(H^2O^2).$$

Vers 200°, on obtient l'éther iodhydrique de l'alcool ordinaire :

$$C^4H(HI)(HI) + HI = (C^4H^2(H^2)(HI) + I^2.$$

Finalement, à 280°, on arrive à l'hydrure d'éthylène :

$$C^4H^2(H^2)(HI) + HI = C^{14}H^2(H^2)(H^2) + I^2.$$

L'hydrogénation peut se faire, en liqueur alcaline, par l'amalgame de sodium réagissant sur un éther monoacide (M. Lourenço).

Dans ce cas, il se forme de l'alcool ordinaire :

$$\underbrace{C^4H^2(HCl)(H^2O^2)}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^2(H^2)(H^2O^2)}_{\text{Alcool ordinaire.}} + HCl.$$

Le chlore attaque lentement le glycol à froid, plus énergiquement à chaud. Cette action, étudiée par M. Mitscherlich, fournit un certain nombre de produits encore peu connus, parmi lesquels les uns contiennent du chlore substitué dans la molécule, les autres n'en contiennent pas trace. L'un de ces derniers, susceptible de cristalliser, répondrait à la formule $C^{12}H^{12}O^8$.

**Oxygène.** — Le glycol ne s'oxyde pas à l'air. Mais en présence du noir de platine et de l'eau, l'oxydation est rapide : il se forme de l'*acide glycollique* $C^4H^4O^6$ (M. Wurtz) ; si l'on opère sans précaution, la substance peut s'enflammer :

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(O^4)}_{\text{Acide glycollique.}} + H^2O^2$$

Cet acide, à fonction complexe, est à la fois acide monobasique et alcool monoatomique.

Quand on mélange du glycol avec de l'acide nitrique concentré, les deux corps se dissolvent réciproquement et l'on n'observe d'abord rien autre chose, mais bientôt il se dégage une grande quantité de vapeurs rutilantes et la substance se prend en une masse cristalline d'acide oxalique :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Glycol.}} + 2O^4 = \underbrace{C^4H^2(O^4)O^4)}_{\text{Acide oxalique.}} + 2(H^2O^2)$$

Si l'acide nitrique est étendu, il y a simultanément production d'un peu d'acide glycollique, et même, ainsi que l'a fait voir M. Debus, de l'*acide glyoxylique*,

$$C^4H^2(O^4)(O^2)$$

ou *oxyglycollique*, et du *glyoxal*,

$$C^4H^2(O^2)(O^2).$$

La potasse en fusion transforme également le glycol en acide oxalique avec dégagement d'hydrogène pur :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2(KHO^2) = C^4K^2(O^4)(O^4) + 4H^2.$$

En résumé, la série des dérivés du glycol par oxydation, telle que l'indique la théorie, est complète en ce sens que tous les termes prévus sont actuellement connus.

On a donc :

| | | |
|---|---|---|
| Acide glycollique | $C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$ | acide-alcool |
| Aldéhyde glycollique | $C^4H^2(H^2O^2)O^2$ | aldéhyde-alcool |
| Acide oxyglycollique | $C^4H^2(O^4)(O^2)$ | aldéhyde-acide |
| Acide oxalique | $C^4H^2(O^4)(O^4)$ | acide bibasique |
| Aldéhyde oxalique | $C^4H^2(O^2)(O^2)$ | aldéhyde diatomique. |

Notons, toutefois, que l'aldéhyde glycollique s'obtient non pas au moyen du glycol, mais en réduisant l'acide oxalique par le zinc, et aussi que l'acide oxyglycollique, ou glyoxylique, se rencontre dans les produits de l'oxydation de l'alcool ordinaire en présence de l'acide nitrique.

**Métaux.** — Le glycol se combine aux métaux alcalins comme l'alcool ordinaire, en donnant successivement d'abord le glycol monosodé $C^4H^5NaO^4$;

Puis, à 180°, le glycoldisodé $C^4H^4Na^2O^4$ (M. Wurtz).

## ÉTHERS DU GLYCOL.

On retrouve dans les éthers du glycol, avec une régularité géométrique, la double fonction alcoolique qui caractérise ce genre de composés.

Tout se passe ici conformément aux prévisions théoriques, déduites de ce que l'expérience nous a appris touchant les alcools monoatomiques, en superposant deux fonctions alcooliques semblables. Les développements seront donc superflus.

C'est ainsi que les éthers du glycol, avec un même acide monobasique, sont au nombre de deux :

1° Un éther monoacide, auquel il reste une fonction alcoolique, éther-alcool par conséquent ;

2° Un éther diacide ou saturé.

| | | |
|---|---|---|
| Exemples : | Glycol monochlorhydrique | $C^4H^2(H^2O^2)(HCl)$ |
| | Glycol dichlorhydrique | $C^4H^2(HCl)(HCl)$ |
| | Glycol monoacétique | $C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$ |
| | Glycol diacétique | $C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$ |
| | Etc. | |

Avec deux acides différents, des éthers diacides saturés, comme le glycol acétochlorhydrique $C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl)$.

Avec les alcools on obtient deux séries d'éthers mixtes, suivant qu'une seule des fonctions alcooliques du glycol est intéressée, ou les deux à la fois.

Enfin le glycol se combine à lui-même pour former des éthers analogues à l'éther ordinaire ; mais, dans certains cas, plusieurs molécules de glycol se combinent, et c'est alors la série des composés *polyglycoliques* ou *polyéthyléniques*.

De plus, circonstance spéciale aux glycols et aux alcools polyatomiques, les deux fonctions alcooliques peuvent contribuer simultanément, dans une même molécule, à la production d'un éther qui constitue un type nouveau et important : l'*éther*

*glycolique* $C^4H^4O^2$, ou *oxyde d'éthylène* comme l'a appelé M. Wurtz, qui l'a fait connaître.

### I. ÉTHERS DU GLYCOL AVEC LES ACIDES MINÉRAUX.

## **Glycol monochlorhydrique** $C^4H^2(H^2O^2)(HCl)$.

Initialement, M. Wurtz l'a obtenu en saturant à froid le glycol par l'acide chlorhydrique, neutralisant par du carbonate de potasse et distillant. On recueille ce qui passe de 128° à 130°.

M. Carius a fait voir qu'on obtient plus facilement cet éther en traitant le glycol par du chlorure de soufre en léger excès.

Le même chimiste l'a obtenu par la combinaison directe de l'éthylène avec l'acide hypochloreux en solution aqueuse :

$$C^4H^4 + ClHO^2 = C^4H^2(H^2O^2)(HCl).$$

C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Densité à 8° : 1,24.

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide acétique monochloré.

En présence de la potasse caustique il perd son acide chlorhydrique et passe à l'état d'éther glycolique $C^4H^2(H^2O^2)(-)$.

Le glycol monochlorhydrique se combine directement avec la triméthylammine :

$$(C^2H^2)^3AzH^3 + C^4H^2(H^2O^2)(HCl) = C^{10}H^{14}AzO^2Cl.$$

Cette réaction a servi de point de départ à la synthèse de deux composés importants.

En effet, l'oxyde hydraté du chlorure ainsi obtenu n'est autre que la *névrine*,

$$C^{10}H^{13}AzO^2,$$

que l'on obtient en traitant par un alcali le chlorure $C^{10}H^{14}AzO^2Cl$, ce qui donne d'abord le composé $C^{10}H^{15}AzO^4$, qui n'est autre que la *bilinévrine* ou *choline*, laquelle, traitée par l'acide iodhydrique puis par l'oxyde d'argent, fournit la *névrine* (M. Wurtz).

D'autre part, la bilinévrine, oxydée avec ménagement, donne naissance à la *bétaïne*, ou triméthylglycocolle, qui existe dans la betterave.

## **Glycol monobromhydrique** $C^4H^2(H^2O^2)(HBr)$

ou *monobromhydrine du glycol* s'obtient de la même manière que le glycol monochlorhydrique.

C'est un liquide épais, peu soluble dans l'eau.

Il bout à + 147°.

Densité à 8° : 1,66.

### **Glycol monoiodhydrique** $C^4H^2(H^2O^2)(HI)$.

S'obtient en traitant le glycol monochlorhydrique par l'iodure de potassium.

### **Glycol dichlorhydrique** $C^4H^2(HCl)(HCl)$.

Il est identique avec le chlorure d'éthylène $C^4H^4.Cl^2$ ou *liqueur des Hollandais*.

### **Glycol dibromhydrique** $C^4H^2(HBr)(HBr)$.

C'est le bromure d'éthylène $C^4H^3Br^2$, ou liqueur des Hollandais bromée.

De même le

### **Glycol diiodhydrique** $C^4H^2(HI)(HI)$.

N'est autre que l'iodure d'éthylène $C^4H^4I^2$.
Rappelons enfin le

### **Glycol épichlorhydrique** $C^4H^2(HCl)(—)$.

Identique avec l'éthylène chloré $C^4H^3Cl$ de M. Regnault.

## **Éthers nitriques.**

Les **éthers nitriques** du glycol, $C^4H^2(H^2O^2)(AzHO^6)$ et $C^4H^2(AzHO^6)(AzHO^6)$, s'obtiennent par double décomposition, au moyen du nitrate d'argent et du glycol monobromhydrique pour le premier, dibromhydrique (bromure d'éthylène, ou mieux iodure d'éthylène $C^4H^4I^2$) pour le second.

## **Éthers sulfhydriques.**

Avec l'acide sulfhydrique on obtient les deux éthers sulfhydriques du glycol (M. Carius).

**Glycol monosulfhydrique** $C^4H^2(H^2O^2)(H^2S^2)$.
Obtenu au moyen du glycol monochlorhydrique et d'une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium $KHS^2$.
Oxydé par l'acide nitrique, il donne de l'acide *iséthionique* (Voy. p. 74).

**Glycol disulfhydrique** $C^4H^2(H^2S^2)(H^2S^2)$ ou *mercaptan glycolique*.
Obtenu comme le précédent, en remplaçant l'éther monoacide par un éther diacide (bromure d'éthylène).

En outre le

**Sulfure d'éthylène** $C^4H^4S^2$, et son polymère cristallisé $2(C^4H^4S^2)$, se préparent au moyen du bromure d'éthylène et du sulfure de potassium, en solution alcoolique (MM. Lœwig et Weidmann).

Ces composés paraissent correspondre à l'oxyde d'éthylène, $C^4H^4O^2$ ou éther glycolique, et aux composés polyéthyléniques dont il sera question plus loin.

## Éthers sulfuriques.

L'acide sulfurique forme avec le glycol des éthers acides à fonction complexe dont les mieux connus sont les suivants :

**Acide glycolsulfurique** $C^4H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$. Acide monobasique et alcool monoatomique. Découvert par M. Simpson. On l'a nommé aussi *acide sulfoglycolique.*

**Acide glycoldisulfurique** $C^4H^2(S^2H^2O^8)(S^2H^2O^8)$. M. Berthelot le prépare au moyen du bromure d'éthylène et du sulfate d'argent mêlé d'acide sulfurique.

C'est un acide bibasique.

Quant à l'**acide iséthionique** isomère de l'acide éthylsulfurique, de même qu'à l'**acide éthionique**, et à son anhydride, composés que l'on peut rattacher au glycol, ou plutôt à l'éthylène, mais qu'on prépare au moyen de l'alcool, nous en avons déjà parlé à propos de l'alcool ordinaire (Voy. p. 74), ce qui nous dispense d'y revenir ici. (Voir aussi p. 187.)

---

Nommons enfin l'acide *éthylène-disulfurique,* ou *disulfoéthylique,* ou encore *éthylénodisulfonique,* découvert par MM. Hofmann et Buckton. Sa formule permet de le considérer comme un éther disulfureux du glycol $C^4H^2(S^2H^2O^6)(S^2H^2O^6)$. C'est un acide bibasique très stable.

### II. Éthers du glycol avec les acides organiques.

## Glycol monoacétique $C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.

Il a été découvert par M. Atkinson, qui l'obtint au moyen du bromure d'éthylène et de l'acétate de potasse en solution alcoolique, comme il a été dit p. 187.

M. Maxwel Simpson l'a préparé au moyen du glycol et de l'acide acétique anhydre, et M. Lourenço au moyen de l'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide huileux, plus dense que l'eau.

Il bout à 182°.

### Glycol diacétique $C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$.

M. Wurtz l'a préparé d'abord au moyen de l'iodure d'éthylène et de l'acétate d'argent, et l'on sait que c'est ainsi qu'il est arrivé à la découverte du glycol, en saponifiant l'éther diacétique formé.

Le glycol diacétique est incolore et neutre. Son odeur rappelle un peu celle de l'acide acétique.

Il bout à + 186°.

Sa densité à 0° est de 1,128.

Il est peu soluble dans l'eau (environ un septième), soluble dans l'alcool et dans l'éther.

### Glycol monobutyrique $C^4H^2(H^2O^2)(C^8H^8O^4)$.

Découvert par M. Lourenço.

### Glycol dibutyrique $C^4H^2(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4)$.

Découvert par M. Wurtz.

---

De même on connaît :

Les deux **éthers valériques** du glycol, préparés par M. Lourenço.
Les éthers **distéarique** et **dibenzoïque** du glycol, préparés par M. Wurtz.

Avec les acides bibasiques on peut citer :

**Glycol oxalique** $C^4H^2(C^4H^2O^8)$, de M. Wurtz,

Et l'acide **succino-éthylénique** ou **glycol succinique** de M. Lourenço, $C^4H^2(H^2O^2)(C^8H^6O^8)$.

On pourrait mentionner aussi nombre d'exemples d'éthers glycoliques saturés contenant deux acides différents :

**Glycol acétobutyrique** de M. Maxwel Simpson.

**Glycol acétovalérique** de M. Lourenço.

**Glycol acétochlorhydrique** de M. Maxwel Simpson.

Ce dernier, obtenu par l'action du chlorure acétique sur le glycol, sert à préparer les autres par double décomposition, au moyen des sels d'argent.

Une place à part doit être réservée aux dérivés cyanhydriques du glycol. Du moins, il est bon de faire remarquer que, pour les glycols comme pour les alcools monoatomiques, les dérivés cyanhydriques ne sont pas des éthers, mais bien des nitriles.

Ces nitriles donnent ultérieurement naissance à des composés acides appartenant au groupe homologue supérieur.

### Glycol monocyanhydrique $C^4H^2(H^2O^2)(C^2HAz)$.

On le prépare au moyen du glycol monochlorhydrique et du cyanure de potassium.

Sous l'influence des alcalis il fournit de l'acide sarcolactique (M. Wiliamson) :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^2HAz)}_{\text{Glycol monocyanhydrique.}} + KHO^2 + H^2O^2 = \underbrace{C^6H^5KO^6}_{\text{Sarcolactate de potasse.}} + AzH^3.$$

### Glycol dicyanhydrique $C^4H^2(C^2HAz)(C^2HAz)$ ou $C^4H^4(C^2Az)^2$.

Syn. : *Dicyanure d'éthylène — Cyanure d'éthylène.*

Découvert par M. Maxwel Simpson, ce composé s'obtient par double décomposition entre le bromure ou l'iodure d'éthylène et le cyanure de potassium en solution alcoolique.

C'est un corps cristallin, souvent coloré légèrement en brun.

Il fond à 37°, et ne peut guère être distillé.

Il est neutre au papier, d'une saveur âcre et désagréable. Soluble dans l'eau et l'alcool, il est peu soluble dans l'éther.

Traité à l'ébullition par la potasse alcoolique, il donne naissance à du succinate de potasse avec dégagement d'ammoniaque (M. Simpson) :

$$\underbrace{C^4H^2(C^2HAz)(C^2HAz)}_{\text{Glycol dicyanhydrique.}} + 2KHO^2 + 2H^2O^2 = \underbrace{C^8H^4K^2O^8}_{\text{Succinate de potasse.}} + 2AzH^3.$$

L'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique effectuent la même formation d'acide succinique.

On voit ici, en germe, la synthèse de l'acide tartrique.

## III. ÉTHERS ALCOOLIQUES DU GLYCOL.

Le glycol se combine avec les alcools monoatomiques pour donner des éthers mixtes.

Avec l'alcool ordinaire on a deux combinaisons distinctes.

### **Glycol monoéthylique** $C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$.

Découvert par M. Wurtz, qui l'a obtenu par un procédé calqué sur la réaction découverte par M. Williamson. Une molécule d'éther iodhydrique est mise en présence d'une molécule de glycol monosodé. Il se forme de l'iodure alcalin et l'éther mixte monoéthylique.

C'est un liquide éthéré bouillant vers 135°.

### **Glycol diéthylique** $C^4H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$.

Le glycol monoéthylique, soumis successivement à l'action du potassium d'abord, puis de l'éther iodhydrique, donne finalement le glycol diéthylique (M. Wurtz). Voici les équations qui traduisent les deux phases du traitement :

$$1^\circ \quad \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)}_{\text{Glycol monoéthylique}} + K = \underbrace{C^4H^2(KHO^2)(C^4H^6O^2)}_{\text{Glycol éthylique potassé}} + H$$

$$2^\circ \quad \underbrace{C^4H^2(KHO^2)(C^4H^6O^2)}_{\text{Glycol éthylique potassé}} + C^4H^4(HI) = KI + \underbrace{C^4H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)}_{\text{Glycol diéthylique}}$$

C'est un liquide éthéré, bouillant à 125°.

Il est isomère de l'*acétal*, qui bout à 104°.

### **Éther glycolique.**

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} & C^4H^2(H^2O^2)(-) \text{ ou } C^4H^4O^2. \\ \text{Atom.} & C^2H^4.O \end{array} \right.$$

Syn. : *Oxyde d'éthylène.*

Il a été découvert et étudié par M. Wurtz en 1859.

**Préparation.** — Dans un ballon, où l'on a préalablement introduit du glycol monochlorhydrique, on fait arriver peu à peu une solution concentrée de potasse, au moyen d'un tube de sûreté. Chaque addition de potasse provoque le dégagement d'abondantes vapeurs d'oxyde d'éthylène :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + KHO^2 = C^4H^2(H^2O^2) + KCl + H^2O^2.$$

On fait passer ces vapeurs dans un tube rempli de fragments de potasse, et finalement, on condense dans un long matras entouré d'un mélange réfrigérant.

L'opération se termine en chauffant légèrement, pour dégager les dernières proportions d'éther glycolique.

**Propriétés.** — L'oxyde d'éthylène est liquide au-dessous de 13°,5. Sa densité à 0° est de 0,8945. Son odeur est éthérée.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il se distingue de l'aldéhyde, son isomère, en ce qu'il ne forme pas avec l'ammoniaque de combinaison cristallisée, mais il réduit le nitrate d'argent et s'oxyde sous l'influence du noir de platine pour donner de l'acide glycolique.

L'hydrogène naissant, de l'amalgame de sodium, le transforme partiellement en alcool, le reste fournissant des combinaisons polyéthyléniques.

Enfin, il se combine au bisulfite de soude, mais pour fournir de l'*iséthionate de soude,* composé très différent de la combinaison isomère que fournit l'aldéhyde.

**Réactions.** — Les réactions de l'oxyde d'éthylène sont d'une énergie remarquable. On peut les résumer en disant qu'il fonctionne comme un corps incomplet, susceptible de fixer immédiatement soit les divers éléments, soit même différents composés.

1. C'est ainsi qu'il se combine à l'hydrogène naissant :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + H^2 = \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool}}$$

Avec l'oxygène :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + O^4 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(O^4)}_{\text{Acide glycolique}}$$

Avec le brome, à froid :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + Br^2 = C^4H^2(H^2O^2).(Br^2).$$

Ce produit ne tarde pas à se combiner à une autre molécule d'oxyde d'éthylène, ce qui donne $(C^4H^4O^2)^2.Br^2$, *bromure de dioxyéthylène.* Ce bromure est facilement attaqué par le mercure, qui enlève le brome et met en liberté le polymère

$$C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^2)$$

ou *dioxyéthylène*, ou *glycolide de la seconde espèce.*

C'est un corps qui est fusible à + 9° et bout à + 102°.

Il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Il ne se combine pas à l'ammoniaque.

C'est un premier exemple de combinaison de l'éther glycolique avec une autre molécule d'un corps qui, dans le cas actuel, n'est autre que lui-même.

2. Mais l'oxyde d'éthylène peut aussi fixer des molécules de corps différents.

L'eau par exemple, à la température ordinaire, et surtout à chaud, se combine à l'oxyde d'éthylène pour former le glycol,

$$C^4H^2(H^2O^2 (-) + H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2).$$

Réaction d'hydratation qui ne peut être renversée, car on sait que l'oxyde d'éthylène ne peut être préparé en déshydratant le glycol.

Les agents de déshydratation tels que le chlorure de zinc, fournissent de l'aldéhyde, ou du dialdéhyde $C^4H^4O^2$ et $(C^4H^4O^2)^2$, mais non de l'éther glycolique.

La réaction d'hydratation de l'oxyde d'éthylène ne se borne pas à la formation du glycol, attendu que le glycol formé offre une tendance marquée à se combiner à

l'oxyde d'éthylène pour former des *polyglycolides* ou **alcools polyéthyléniques** (MM. Wurtz et Lourenço) :

$$C^4H^2(H^2O^2)(—) + C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^4) = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^4)}_{\text{Alcool diéthylénique}}$$

Ce composé s'obtient aussi par la réaction du bromure d'éthylène sur le glycol, etc.

C'est un corps visqueux, bouillant à 250°; soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le composé $C^4H^2(H^2O^2)[C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^4)]$, ou *alcool triéthylénique*, s'obtient de la même manière, ou en prolongeant les réactions précédentes. Il bout à 295° environ. Et ainsi de suite en quelque sorte indéfiniment.

L'*alcool hexéthylénique* de M. Lourenço est un corps visqueux qui distille vers 325° sous la pression de 25 millimètres de mercure.

Tous ces composés, depuis l'oxyde d'éthylène, peuvent s'envisager comme des anhydrides de plus en plus condensés, formés à partir du glycol.

L'éther glycolique se combine aux acides pour donner les éthers monoacides du glycol par une formation des plus remarquables :

$$C^4H^2(H^2O^2)(—) + HCl = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(HCl)}_{\text{Glycol monochlorhydrique}}$$

$$C^4H^2(H^2O^2)(—) + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol monoacétique}}$$

$$C^4H^2(H^2O^2)(—) + H^2S^2 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(H^2S^2)}_{\text{Glycol monosulfhydrique}}$$

etc.; en outre il se forme des composés dérivés des alcools polyéthyliques.

Le perchlorure de phosphore donne du glycol dichlorhydrique.

$$C^4H^2(H^2O^2)(—) + PhCl^5 = \underbrace{C^4H^2(HCl)(HCl)}_{\text{Liqueur des Hollandais}} + PhCl^3O^2$$

L'acide sulfurique se combine à l'oxyde d'éthylène avec dégagement de chaleur. L'oxyde d'éthylène se comporte donc en quelque sorte comme une base.

Et non seulement il s'unit aux acides ainsi qu'on vient de le voir, mais, dans certains cas, il peut déplacer certaines bases métalliques (hydrate d'alumine, oxyde de fer, oxyde de cuivre, etc.), de leurs combinaisons salines en partie dissociées déjà sous l'influence de l'eau. Citons, comme exemple, l'action de l'oxyde d'éthylène sur le chlorure de magnésium :

$$C^4H^2(H^2O^2)(—) + MgCl + H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + MgO.HO.$$

Enfin l'oxyde d'éthylène se combine à l'ammoniaque pour former différents alcalis organiques.

A volumes gazeux égaux on a :

$$C^4H^2(H^2O^2)(—) + AzH^3 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3)}_{\text{Oxéthylénamine}}$$

L'*oxéthylène-amine* ou *oxéthylamine* est le premier terme de la série, mais il se forme en même temps de la *dioxéthylamine* et de la *trioxéthylamine* (M. Wurtz), alcalis oxygénés artificiels qui viennent se placer à côté des *éthylène-amines*, préparées à l'origine par M. Cloez et M. Natanson, au moyen du bromure d'éthylène mais dont l'étude est due principalement à M. Hofmann.

Leur description sera faite en même temps que celle des autres alcalis organiques.

§ II

## PROPYLGLYCOLS

Formule. { Équiv. $C^6H^8O^4$ ou $C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$
{ Atom. $C^3H^6(OH)^2$.

On en connaît deux. L'un est *biprimaire* ou *normal*. Il a été découvert par M. Géromont. L'autre, celui de M. Wurtz, se rattache, par ses réactions, aux combinaisons isopropyliques. On admet qu'il représente la superposition de la fonction alcool primaire et alcool secondaire. C'est donc un glycol *primaire-secondaire*.

Le propylglycol normal dérive du bromure de propylène normal, ou *bromure de triméthylène*, obtenu par MM. Géromont et Reboul, en faisant agir l'acide bromhydrique sur le bromure d'allyle, réaction qui fournit en même temps le bromure de propylène ordinaire, d'où l'on tire le glycol propylique de M. Wurtz ou *isopropylglycol*.

La notation atomique traduit ces différences par les formules suivantes :

1° $CH^2Br — CH^2 — CH^2Br$ (Bromure de propylène normal) — $CH^2.OH — CH^2 — CH^2OH$ (Propylglycol normal de M. Géromont.)

2° $CH^3 — CHBr + CH^2Br$ (Bromure de propylène ordinaire) — $CH^3 — CH.OH — CH^2.OH$ (Propylglycol de M. Wurtz)

### PROPYLGLYCOL NORMAL

Syn. : *Glycol triméthylénique.*

Il a été découvert par M. Géromont en traitant, par la méthode des sels d'argent, le *bromure de propylène normal* ou bromure de triméthylène.

C'est un liquide épais, sucré, bouillant à 216°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par oxydation ménagée il donne de l'acide éthylène-lactique (ou sarcolactique), en tout cas différent de l'acide lactique ordinaire.

L'**éther diacétique** de ce gylcol bout à 203°-205°.

L'**éther monochlorhydrique** bout à 160°.

Enfin l'**éther propylglycolique normal** $C^6H^6O^2$ bout à 50°. Il se polymérise avec facilité.

## PROPYLGLYCOL ORDINAIRE

Syn. : *Glycol isopropylénique. — Isopropylglycol.*

C'est le second terme de la série des glycols découverts par M. Wurtz.

**Préparation.** — On le prépare en saponifiant au bain d'huile, avec de la potasse en poudre, l'éther diacétique provenant du bromure de propylène ordinaire.

**Propriétés.** — C'est un liquide oléagineux, incolore, de saveur douce.

Il bout à 188°-189°.

Densité à 0° : 1,051.

Il se mêle en toute proportion avec l'eau et l'alcool.

Il se dissout dans 12 ou 13 parties d'éther.

**Réactions.** — Le noir de platine l'oxyde et le transforme en acide lactique (M. Wurtz) :

$$C^6H^8O^4 + O^4 = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique}} + H^2O^2.$$

L'acide iodhydrique à 100° le ramène à l'état d'éther isopropyliodhydrique.

### ÉTHERS

La **monochlorhydrine** isopropylénique bout vers 130°.

On peut l'obtenir par l'action de l'acide hypochloreux sur le propylène (M. Markownikoff), réaction calquée sur celle qui a été découverte par M. Carius pour le glycol ordinaire.

M. Oppenheim a obtenu le même éther monochlorhydrique, ou un isomère, en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'éther allylchlorhydrique et distillant le produit en présence de l'eau.

L'**épichlorhydrine** de cet alcool n'est autre chose que l'oxyde de propylène chloré $C^6H^5ClO^2$.

Quant à l'**éther isopropylglycolique** $C^6H^6O^2$ (Syn. : *Oxyde isopropylénique*), on l'obtient par l'action de la potasse sur l'éther monochlorhydrique décrit plus haut (M. Oser).

C'est un liquide neutre, d'odeur éthérée, bouillant à 35°.

Sa densité à 0° est de 0,859.

Il se mêle en toute proportion avec l'eau, l'alcool et l'éther.

Ses réactions, notamment en présence du chlorure de magnésium, sont tout à fait analogues à celles de son homologue inférieur, l'oxyde d'éthylène.

L'hydrogène naissant le transforme en alcool isopropylique.

## § III

## BUTLYGLYCOLS

Formule. { Équiv. $C^8H^{10}O^4$ ou $C^8H^6(H^2O^2)^2$
Atom. $C^4H^8(OH)^2$.

On connaît quatre isomères répondant à cette formule, mais on n'a pas encore obtenu de glycol butylénique normal, homologue du glycol propylénique de M. Géromont, ni même simplement biprimaire.

Le glycol préparé, par M. Kékulé d'abord, au moyen de l'aldéhyde hydrogéné en solution acide par l'amalgame de sodium, puis par M. Wurtz en remplaçant l'aldéhyde par l'*aldol*, est regardé comme primaire-secondaire.

Un second glycol primaire secondaire a été obtenu par MM. Grabowsky et Saytzeff.

Un troisième glycol butylénique (historiquement le premier en date) a été découvert par M. Wurtz à partir du bromure de butylène ordinaire. On le considère comme bisecondaire.

Enfin M. Nevolé a tiré du bromure d'isobutylène un quatrième glycol butylénique, secondaire pour certains auteurs, primaire-tertiaire pour les autres.

Ce dernier glycol paraît dériver de l'isobutylène, les trois autres du butylène ordinaire. (Voy. Carbures d'hydrogène.)

Voici les formules atomiques qui représentent ces différents glycols, que nous citons en commençant par ceux dont le point d'ébullition est le plus élevé.

1° Glycol butylénique de M. Kékulé :

$$CH^2.OH - CH^2 - CH.OH - CH^3.$$

2° Glycol butylénique de MM. Grabowsky et Saytzeff :

$$CH^2.OH - CH.OH - CH^2 - CH^3.$$

3° Glycol butylénique de M. Wurtz :

$$CH^3 - CH.OH - CH.OH - CH^3.$$

4° Glycol butylénique de M. Nevolé :

$$CH^2.OH - C.OH = (CH^3)^2.$$

Nous allons maintenant passer en revue les principales propriétés et réactions de ces glycols isomériques.

### 1° BUTYLGLYCOL de M. Kékulé.

Dans l'opération il se formait d'abord de l'alcool. C'est pourquoi il est naturel que M. Wurtz, après la découverte de l'aldol, ait pu substituer avec avantage l'hydrogénation directe de l'aldol, qui est précisément l'aldéhyde du glycol en question. Il convient, pour réussir, de refroidir avec soin et de maintenir à la liqueur une légère acidité.

Ce glycol bout à 203°.

L'oxydation au moyen de l'acide azotique donne de l'aldéhyde crotonique $C^8H^6O^2$.

### 2° BUTYLGLYCOL de MM. Grabowsky et Saytzeff.

Ce composé bout à 192°.

Sa densité à 0° est de 1,0189.

Par oxydation en présence de l'acide nitrique il donne de l'acide oxybutyrique en petite quantité.

Son **éther dibromhydrique** bout à 166°.

### 3° BUTYLGLYCOL de M. Wurtz.

Il bout à 184°.

Sa densité à 0° est 0 — 1,048.

L'oxydation par l'acide nitrique fournit principalement de l'acide oxalique.

Son **éther dibromhydrique** bout à 158°.

L'**éther monochlorhydrique** peut être obtenu par fixation d'acide hypochloreux sur le butylène de l'érythrite (M. Lieben).

### 4° ISOBUTYLGLYCOL de M. Névolé.

Il a été obtenu en soumettant le bromure d'isobutylène à l'action du carbonate de potasse, comme dans le procédé Huefner et Zeller pour la préparation du glycol ordinaire.

C'est un liquide sirupeux qui bout à 177°.

Sa densité à 0° est de 1,0129.

L'**éther dibromhydrique** de ce glycol bout à 149° (M. Boutlerow).

Un **éther monochlorhydrique** a été préparé par M. Henry en fixant l'acide hypochloreux sur l'isobutylène. Cet éther bout à 128°-130°.

L'action de l'eau sur cet isobutylglycol présente des particularités remarquables. A 150°-200°, en tubes scellés, l'eau le transforme en *aldéhyde isobutylique* (M. Nevolé), et cette réaction constitue un passage de l'alcool butylique tertiaire à l'alcool isobutylique primaire, ainsi que l'ont fait observer MM. Linnemann et Zotta.

En effet, l'isobutylène, provenant de l'alcool tertiaire, est transformé en bromure qui fournit l'isobutylglycol, lequel à son tour donne, ainsi que nous venons de le dire, l'aldéhyde isobutylique que l'hydrogénation fait enfin passer à l'état d'alcool isobutylique de fermentation.

Cette transformation remarquable mérite de fixer l'attention : en général on passe de l'alcool primaire à l'acool tertiaire, ici c'est l'inverse qui se produit.

## § IV

## AMYLGLYCOLS

Formule. { Équiv. $C^{10}H^{12}O^4$ ou $C^{10}H^8(H^2O^2)^2$.
Atom. $\text{C}^5H^{10}(\text{O}H)^2$.

On connaît trois isomères répondant à cette formule; leur histoire chimique est encore peu avancée.

L'un, bouillant à 206°, est dérivé du bromure d'isoamylène. On le regarde comme un glycol primaire-secondaire, eu égard à la production d'un acide *oxyvalérianique* par oxydation ménagée. (M. Flavitzky.)

Deux autres sont dits bisecondaires. L'un bout à 187°,5 (M. Saytzeff). Il donne par oxydation de l'acide *oxybutyrique*.

L'autre, découvert antérieurement par M. Wurtz, bout à 184° et donne par oxydation de l'acide *oxyisobutyrique*.

Les formules atomiques suivantes sont destinées à représenter ces isoméries, pour lesquelles il suffit, comme d'habitude, de se reporter aux carbures d'hydrogène.

### AMYLGLYCOL de M. Flavitzky.

$$(\text{C}H^3)^2 = CH - \text{C}H,\text{O}H - \text{C}H^2,\text{O}H.$$

On l'a dérivé du *bromure d'isoamylène* ou *isopropyléthylène*.

2° **AMYLGLYCOL** de M. Saytzeff :

$$CH^3 - CH^2 - CH,OH - CH,OH - CH^3.$$

On l'a dérivé, du *bromure de propyléthylène* ou *amylène normal.*

3° **AMYLGLYCOL** de M. Wurtz :

$$(CH^3)^2 = CH,OH - CH,OH - CH^3.$$

On l'a dérivé du *bromure d'amylène ordinaire* ou *triméthyléthylène*.

§ V

## HEXYGLYCOLS

Formule. { Équiv. $(C^{12}H^{14}O^4$ ou $C^{12}H^{10}(H^2O^2)^2$.
Atom. $C^6H^{12}(OH)^2$.

Les hexylglycols dont on peut prévoir théoriquement la formation sont nombreux.

Jusqu'ici trois seulement ont été préparés et étudiés. Ils sont très différents de constitution et d'origine. L'un dérive de l'*iodure de diallyle* $C^{12}H^{12}I^2$. Il a été découvert par M. Wurtz, qui l'a nommé *dihydrate de diallyle* ou *pseudoglycol hexylénique*.

Le second, découvert également par M. Wurtz, à partir du bromure d'hexylène, a été nommé *glycol hexylénique* ou encore *hexylglycol*.

Le troisième est la *pinacone*, qui paraît être bitertiaire.

La constitution de ces corps est peu connue, sauf peut-être pour la pinacone, dont l'étude est un peu plus complète.

### 1° DIHYDRATE DE DIALLYLE

En soumettant le diiodhydrate de diallyle $C^{12}H^{10}(HI)^2$ à l'action de l'acétate d'argent, on le transforme en diacétate de diallyle, ou éther diacétique du glycol en question (M. Wurtz). Ce diacétate bout à 225-230°.

Saponifié par la potasse conformément au procédé de M. Wurtz, il lui a fourni le glycol, qui distille vers 215°.

— Densité à 0° : 0,92.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On connaît ses éthers *monoacétique*, *diacétique* et *diiodhydrique* (M. Wurtz).

L'*éther* $C^{12}H^{12}O^2$ de ce glycol distille vers 100° (M. Wurtz).

## 2° HEXYLGLYCOL de M. Wurtz.

Formé aux dépens du bromure d'hexylène. Il bout à 207°.

Densité à 8° : 0,967.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

On le range parmi les glycols primaires-secondaires.

Tout récemment, l'étude des oxydes d'éthylène de formule $C^{12}H^{12}O^{2}$ a été reprise par M. Henry. Il a obtenu, en particulier, des éthers monobromhydrique, monochlorhydrique, monoiodhydrique à partir de l'hexylène de la mannite.

Le chlorure $C^{12}H^{12}Cl^{2}$ bout à 163° environ.

## 3° PINACONE

Elle a été rencontrée par M. Fittig dans les produits de l'action du sodium sur l'acétone. On l'a prise alors pour un polymère de l'acétone. Son nom lui a été donné par M. Staedeler à cause de la forme cristalline de son hydrate. Sa fonction et sa nature ont été reconnues seulement à la suite des travaux de M. Friedel.

**Préparation.** — On place dans une série de ballons à fond plat soigneusement refroidis d'abord une solution saturée de carbonate de potasse, puis on verse de l'acétone de manière à obtenir une couche de 1 centimètre environ d'épaisseur. On fait alors tomber successivement de petits morceaux de sodium en remuant de temps en temps pour maintenir le mélange bien liquide. Quand l'attaque devient lente et que la matière brunit, on décante et l'on distille.

On recueille d'abord, presque vers 100°, de l'acétone et beaucoup d'alcool isopropylique. Ce qui passe entre 100° et 200° est traité par l'eau, qui sépare une matière huileuse, et il ne reste plus qu'à faire cristalliser l'hydrate de pinacone $C^{12}H^{14}O^{2} + 6(H^{2}O^{2})$. Cet hydrate perd son eau assez facilement, s'effleurit à l'air et se volatilise à la manière du camphre.

**Propriétés.** — On le retire nettement cristallisé de sa solution éthérée abandonnée à l'évaporation lente. Il est alors sous forme de lames appartenant au système quadratique, aplaties parallèlement aux faces *p*.

La pinacone anhydre fond vers 40° et bout à 175°. Son odeur est légèrement camphrée.

Le mode de formation de la pinacone au moyen de l'acétone est des plus remarquables, la réunion des deux molécules est assez intime pour que le carbone puisse traverser, sans se séparer en plusieurs groupes, toute une série de combinaisons. On a ainsi la série suivante :

*Pinacone* $C^{12}H^{14}O^{4}$, alcool diatomique.

*Pinacoline* $C^{12}H^{14}O^{2}$, éther ou anhydride de cet alcool.

*Alcool pinacolique* $C^{12}H^{14}O^{2}$ (Voy. p. 118), alcool monoatomique dérivé par hydrogé-

nation de la pinacoline qui paraît fonctionner ici comme aldéhyde monoatomique, et donne par oxydation ménagée, sinon un acide en $C^{12}$, au moins un acide isomère de l'acide valérianique.

La formule développée, proposée par M. Friedel pour représenter la pinacone, dans la notation atomique, est la suivante :

$$(CH^3)^2 - C,OH - C,OH - (CH^3)^2,$$

d'après laquelle la pinacone serait un glycol bitertiaire. Ce qui serait en accord avec le point d'ébullition, comme avec le résultat de l'oxydation qui conduit à l'acétone. (M. Linnemann.)

**Dérivés.** — Les éthers de la pinacone sont peu connus, et assez difficiles à obtenir eu égard à la formation simultanée de l'éther ou anhydride $C^{12}H^{12}O^2$, ou *pinacoline*, qui est à la pinacone à peu près ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol.

### Pinacoline.

Elle se forme sous l'influence des acides énergiques (chlorhydrique, sulfurique, etc.), mis en présence de la pinacone.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, d'une agréable odeur de menthe. Elle bout à 106°. Densité à 0° : 0,823.

Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — Elle ne régénère pas la pinacone par hydratation. Nous avons signalé plus haut les particularités principales de son oxydation et de son hydrogénation. A ce propos, toutefois, il est bon d'ajouter qu'en dehors de l'alcool pinacolique, la pinacoline paraît susceptible de doubler sa molécule en fixant $H^2$, pour donner un composé de formule $O^{24}H^{26}O^4$, sorte de *pinacone pinacolique*, absolument comme l'acétone double sa molécule pour fournir la pinacone :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{12}O^2)}_{\text{Pinacoline.}} + H^2 = \underbrace{C^{24}H^{26}O^4}_{\text{Pinacone pinacolique.}}.$$

Ce doublement de la molécule, si net pour la pinacone, doit être rapproché de la production du butylglycol de M. Kékulé, au moyen de l'aldéhyde ordinaire, ou de l'aldol, et aussi de la préparation de l'hydrobenzoïne de M. Zinin (Voy. p. 214).

## § VI

## OCTYLGLYCOL

Formule. { Équiv. $C^{16}H^{18}O^4$ ou $C^{16}H^{14}(H^2O^2)^2$.
{ Atom. $CH^{16}(OH)^2$

On n'en connaît qu'un seul.

Il a été découvert en 1865, par M. de Clermont, qui l'a tiré du bromure d'octylène par la méthode dite des sels d'argent, indiquée par M. Wurtz.

**Propriétés.** — C'est un liquide huileux, incolore, bouillant vers 237°. Densité à 0° : 0,932.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. On connaît les éthers : chlorhydrique, acétochlorhydrique, diacétique.

Le dernier est celui qui a servi à préparé le glycol.

Les deux premiers fournissent, par ébullition avec la potasse, l'*oxyde d'octylène* $C^{16}H^{16}O^{2}$.

Cet éther octylglycolique bout vers 145°.

---

## BIBLIOGRAPHIE.

Atkinson. *Phil. Magas.* (4), t. XVI, p. 433.
Baeyer. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIV, p. 156.
Boutlerow. *Deutsch. Chem. Ges.*, 1870, p. 622.
Boutlerow et Ossokine. *Zeitschr. für Chem.*, 1867, p. 369.
Carius. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 363.
Champion. *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 573.
Debus. *Proceed. Roy. Soc.*, t. IV, p. 717.
Debus. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 316.
De Clermont. *Thèses de la Faculté des Sciences*, Paris, 1870.
Demole. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, p. 286 et 493.
Demole. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 13.
Dossios. *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 208.
Eltekoff. *Deutsch. Chem. Ges.*, 1878, p. 990.
Falk. *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 79.
Fittig. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 23.
Friedel. *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XVI, p. 390.
Friedel et Silva. *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 289.
Géromont. *Deutsch. Chem. Ges.*, t. IV, p. 548.
Grabowsky et Saytzeff. *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXIX, p. 325.
Grosheintz. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 57.
Henninger. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 442.
Henry. *Deutsch. Chem. Ges.*, 1871, p. 704.
Kékulé. *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 56.
Lieben. *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 376.
Linnemann et Zotta. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 515.
Lorin. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 409.
Lourenço. *Répertoire de Chimie pure*, 1860, p. 95.
Lourenço. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXVII, p. 298.
Lourenço. *Comptes rendus*, t. LII, p. 1043.
Maxwel Simpson. *Phil. Magas.*, 1868, p. 282.
Maxwel Simpson. *Phil. Magas.*, 1868, p. 282.
Mitscherlich. *Comptes rendus*, t. LVI, p. 188.
Nevolé. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 289 et XXVII, p. 63.
Niederist. *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXXVI, p. 388.
Prud'homme. *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 3.
Reboul. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 350.
Reinhard. *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XVII, p. 321.
Renard. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 352.
Saytzeff. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 305.
Schorlemmer. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIV, p. 184.
Staedeler. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXI, p 277.
Wurtz. *Répertoire de Chimie pure*, 1860, p. 66.
Wurtz. *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1165.
Wurtz. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LV, p. 400 et 438.
Wurtz. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXIX, p. 330.
Zeller et Hvefner. *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. X, p. 270.

# CHAPITRE II

## GLYCOLS NON SATURÉS

Nous réunissons dans un chapitre unique les glycols non saturés d'hydrogène. Ils appartiennent à plusieurs familles.

I. Glycols $C^{2n}H^{2n}O^4$.

On y trouve le glycol $C^8H^8O^4$ ou glycol crotonylénique, l'hexoylglycol $C^{12}H^{12}O^4$ dérivé de l'hexoylène $C^{12}H^{10}$, et principalement les glycols $C^{20}H^{20}O^4$ ou glycols terpyléniques qui constituent le groupe des *terpines*.

II. Glycols $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

III. Glycols $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

IV. Glycols $C^{2n}H^{2n-6}O^4$.

Nous citerons le glycol tollylénique (M. Grimaux), $C^{16}H^{10}O^4$, et ses isomères xyléniques (M. Colson), parmi lesquels il convient sans doute de faire rentrer l'*alcool phtalique* de M. Hessert. Ces glycols paraissent appartenir tous à la catégorie des glycols biprimaires.

Il en est autrement du glycol de M. Burcker ou *phénylbutylglycol* $C^{20}H^{14}O^4$, homologue des précédents. Ce glycol, d'après ses origines, fait partie des glycols primaires-secondaires.

V. Parmi les glycols encore moins saturés, à molécule aromatique complexe, nous trouverons :

| | |
|---|---|
| l'*hydrobenzoïne* | $C^{28}H^{14}O^4$ |
| et la *benzopinacone* | $C^{52}H^{22}O^4$. |

Quant à l'*hydranisoïne*

$$C^{32}H^{18}O^8$$

et à l'*hydropipéroïne*

$$C^{32}H^{14}O^{12},$$

etc., ils font partie des composés à fonctions mixtes.

§ I

# GLYCOLS $C^{2n}H^{2n}O^4$

## GLYCOL CROTONYLÉNIQUE

Formule. { Équiv. $C^8H^8O^4$ ou $C^8H^4(H^2O^2)^2$.
Atom. $C^4H^8O^2$ ou $C^4H^6(OH)^2$.

Syn. *Crotonylène-glycol.*

M. Henninger l'a formé aux dépens de l'érythrite, en décomposant par la chaleur, vers $+220°$, le mélange d'éthers formiques qui résulte de l'action, sur l'érythrite, de l'acide formique ($D=1,185$) à l'ébullition. Le mélange de formines ainsi décomposé donne naissance à divers produits parmi lesquels l'auteur signale un crotonylène $C^8H^6$, qui paraît identique avec celui de M. E. Caventou, et l'éther formique $C^8H^4(H^2O^2)(C^2H^2O^4)$ du nouveau glycol, qu'on isole par saponification.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, légèrement visqueux; son point d'ébullition est situé vers 200°-202°.

Il est soluble dans l'eau. L'auteur lui attribue la formule

$$CH^2=CH-CH.OH-CH^2.OH,$$

ce qui en ferait un glycol primaire secondaire.

**Réactions.** — Chauffé vers $+210°$ avec les acides étendus, il donne naissance à l'aldéhyde crotonique

$$C^8H^8O^4=C^8H^6O^2+H^2O^2.$$

### ÉTHERS

On en connaît deux :

*Monoformine* $C^8H^4(H^2O^2)(C^2H^2O^4)$.
Liquide incolore, bouillant vers $+192°$.

*Diacétine* $C^8H^4(C^4H^4O^4)^2$.
Point d'ébullition $+205°$ (M. Henninger).

§ II

## TERPINE

Formule. { Équiv. $C^{20}H^{20}O^{4} + Aq$ ou $C^{20}H^{16}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}) + Aq$.
Atom. $C^{10}H^{18}(OH)^{2} + Aq$.

Syn. : *Hydrate d'essence de térébenthine. — Hydrate de terpilène. — Hydrate de térébenthène. — Glycol terpilénique.*

Entrevue par Büchner, puis par Boissenot et Persot, cette substance a été analysée par MM. Dumas et Péligot, et ensuite étudiée par Wiggers, Deville, et beaucoup d'autres chimistes contemporains.

**Préparation.** — Le procédé qui sert à la préparation est une modification de celui qui a été indiqué par Wiggers. On fait un mélange de 4 litres d'essence de térébenthine récemment rectifiée, avec 3 litres d'alcool à 80° centésimaux et 1 litre d'acide nitrique ordinaire (M. Deville). On agite fréquemment. La température la plus favorable est celle de l'été. Toutefois il est bon de faire cristalliser à basse température, en hiver par exemple.

Pour favoriser la cristallisation, il est bon d'étaler le liquide en couches minces, ou même à la surface de l'eau (M. Personne). On obtient ainsi des cristaux plus ou moins volumineux et colorés, qu'on sépare de l'eau mère incristallisable. On les égoutte, on les essore, et on fait recristalliser dans l'alcool, en prenant soin de saturer par un peu d'alcali ce qui reste d'acide nitrique libre.

**Propriétés.** — La terpine cristallise en beaux prismes droits appartenant au système orthorhombique. Elle retient une molécule d'eau de cristallisation :

$$C^{20}H^{20}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Ces cristaux sont fusibles à 103-105° en perdant leur eau de cristallisation. Le corps anhydre distille vers 250°, et fond à 150°. Repris par l'alcool à 85° centésimaux, il fixe à nouveau $H^{2}O^{2}$ et cristallise dans la forme ordinaire.

Sa densité est de 1,099.

La terpine est inodore. Elle n'agit pas sur la lumière polarisée. Elle se dissout dans 200 parties d'eau froide, 22 parties d'eau bouillante et 6 à 7 parties d'alcool.

Elle est soluble aussi dans l'éther, l'essence de térébenthine, les huiles, etc. Les solutions présentent fréquemment le phénomène de la sursaturation.

**Réactions.** — La terpine se transforme en *bichlorhydrate* $C^{20}H^{16}(HCl)(HCl)$ quand on la soumet à l'action de l'acide chlorhydrique (Deville).

De même, avec l'acide bromhydrique, on obtient le *dibromhydrate* $C^{20}H^{16}(HBr)(HBr)$ (M. Berthelot).

Le protochlorure, le protobromure et l'iodure de phosphore transforment également la terpine en éthers diacides (M. Oppenheim). Le *diiodhydrate* $C^{20}H^{16}(HI)(HI)$ est peu stable.

Avec l'acide acétique anhydre, à 140°, M. Oppenheim a obtenu un *éther monoacétique* $C^{20}H^{16}(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$, qu'on parvient à distiller dans le vide vers 140-150°.

## Terpinol

Bouillie avec l'acide sulfurique étendu, la terpine perd les éléments de l'eau et se change en *terpinol* $(C^{20}H^{16})^2(H^2O^2)$ (MM. Wiggers et List). Cette formation s'effectue également sous l'influence de certains sels acides et même des acides organiques.

Le bichlorhydrate de térébenthène bouilli avec de l'eau, de l'alcool, ou mieux de la potasse alcoolique, fournit aussi du terpinol; et comme, d'autre part, le terpinol peut être hydraté et ramené à l'état de terpine par le mélange nitrique qui sert à la préparation de la terpine, il s'ensuit que cette dernière doit être considérée comme un alcool diatomique (MM. Berthelot, Oppenheim).

**Propriétés.** — Le terpinol est un liquide à odeur de jacinthe, il bout vers 168°, sa densité est de 0,852.

M. Oppenheim met en doute l'existence du terpinol en tant qu'espèce chimique rigoureusement définie. Peut-être convient-t-il de le considérer comme un mélange de carbure $C^{20}H^{16}$ et de l'éther glycolique $C^{20}H^{16}(H^2O^2)(-)$, provenant de la déshydratation de la terpine.

Et quant à la terpine elle-même, on voit qu'elle peut dériver de plusieurs carbures $C^{20}H^{16}$, ou plutôt qu'il doit y avoir plusieurs terpines isomériques, et aussi de constitution semblable. Ces considérations rappellent, comme on voit, ce que nous avons dit à propos de la pinacone et des pinacones. Les deux groupes en effet présentent plusieurs points d'analogie.

Le bornéol, dans ce cas, jouerait le rôle de l'alcool pinacolique dans le groupe de la pinacone.

## § III

On ne connaît avec certitude aucun glycol répondant à la formule générale

$$C^{2n}H^{2n-2}O^4.$$

Il en est de même pour ceux qui seraient représentés par

$$C^{2n}H^{2n-4}O^4.$$

§ IV

# GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-6}O^4$

## 1° GLYCOL TOLLYLÉNIQUE

Formule. { Équiv. $C^{16}H^{10}O^4$ ou $C^{16}H^6(H^2O^2)^2$.
Atom. $C^8H^8(OH)^2$ ou $C^6H^4(CH^2.OH)^2$.

Ce corps, découvert par M. Grimaux, paraît tenir dans la série des glycols la place que tient l'alcool benzylique dans la série des alcools monoatomiques. Toutefois, en qualité de dérivé bisubstitué de la benzine, il peut avoir des isomères, et on lui en connaît plusieurs.

Il dérive de la paradiméthylbenzine $C^{12}H^4[C^2H^2(C^2H^4)]$, dont les dérivés bichloré ou bibromé peuvent être considérés comme les éthers bichlorhydrique ou bibromhydrique du nouveau glycol. Effectivement, c'est en les saponifiant par l'eau, à + 180° que M. Grimaux l'a obtenu.

$$C^{16}H^8Cl^2 + 2(H^2O^2) = 2(HCl) + C^{16}H^{10}O^4.$$

C'est un corps qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 112-113°. Très soluble dans l'eau.

Les agents oxydants le transforment en acide téréphtalique $C^{16}H^6O^8$.

$$\underbrace{C^{16}H^6(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Glycol tollylénique.}} + O^8 = \underbrace{C^{16}H^6(O^4)(O^4)}_{\text{Acide téréphtalique.}} + 2(H^2O^2).$$

L'ensemble des réactions actuellement connues de ce glycol tend à le faire considérer comme biprimaire.

On connaît trois de ses éthers :

**L'éther dichlorhydrique** $C^{16}H^6(HCl)(HCl)$, ou *chlorure de tollylène,* fusible à + 100°. Point d'ébullition 240-250°;

**L'éther dibromhydrique** $C^{16}H^6(HBr)(HBr)$, ou *bromure de tollylène,* fusible à 145-147° :

**L'éther monoacétique** $C^{16}H^6(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$. Paillettes brillantes fusibles à 47°.

On y peut aussi rattacher le **cyanure de tollylène** $C^{16}H^8(C^2Az)^2$, fusible à 98°.

Depuis lors on a découvert plusieurs isomères du glycol tollylénique, M. Hessert a dérivé du chlorure phtalique un glycol biprimaire, et M. Colson, tout dernièrement, a comparé entre eux les trois glycols xyléniques. Nous donnons d'abord le résumé de ce dernier travail, dont les résultats se placent naturellement après le glycol tollylénique.

## 2° GLYCOLS XYLÉNIQUES

Formule. { Équiv. $C^{16}H^{10}O^4$.
Atom. $C^6H^2(CH^2.OH)(CH^2.OH)$.

Aujourd'hui l'on connaît les trois glycols prévus par la théorie.

Ils ont été étudiés comparativement par M. Colson, qui les a dérivés des trois xylènes isomériques en passant par les bibromures $C^{16}H^8Br^2$.

Le glycol paraxylénique est identique avec le glycol tollylénique de M. Grimaux. Ces glycols aromatiques sont voisins par leurs propriétés. Ils sont susceptibles de cristalliser et de régénérer, en présence des acides bromhydrique et chlorhydrique, les bromures et chlorures de xylène qui leur ont donné naissance.

Les différences principales portent sur les points de fusion et sont réunies dans le tableau ci-dessous, extrait des recherches de M. Colson.

| | Dérivés. | | |
|---|---|---|---|
| | du paraxylène | de l'orthoxylène | du métaxylène. |
| Bichlorure. . . . . | 100°,5 | 54°,5 | 34°,2 |
| Bibromure. . . . . | 143° | 94°,9 | 77°,1 |
| Glycol. . . . . . . | 112°,5 | 64°,6 | 46°,2 |

On voit que les points de fusion les plus élevés sont ceux des paradérivés, ou tollyléniques. Les moins élevés sont ceux des métadérivés et les orthodérivés sont à cet égard intermédiaires, mais en se rapprochant davantage des composés de la métasérie.

## 3° GLYCOL PHTALIQUE

Formule. { Équiv. $C^{16}H^{10}O^4$ ou $C^{16}H^6(H^2O^2)^2$.
Atom. $C^6H^4(CH^2.OH)^2$.

Syn. : *Alcool phtalique.*

Ce corps, récemment découvert par M. Hessert, prend naissance quand on soumet le chlorure de phtalyle $C^{16}H^4Cl^2O^4$ à l'action réductrice de l'amalgame de sodium :

$$\underbrace{C^{16}H^4Cl^2O^4}_{\text{Chlorure de phtalyle.}} + 4H^2 = 2(HCl) + \underbrace{C^{16}H^{10}O^4}_{\text{Glycol phtalique.}}$$

**Préparation.** — Le chlorure étant en solution acétique bouillante on y ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium jusqu'à léger excès. On étend l'eau, on filtre,

et on épuise par l'éther. On redissout dans l'eau, puis dans l'éther, et l'on arrive à une masse cristalline qui est l'alcool ou mieux le glycol phtalique. Il paraît identique avec l'orthoglycol xylénique ci-dessus.

**Propriétés.** — Composé fusible vers 62°.

**Réactions.** — L'acide iodhydrique le transforme en orthoxylène. Le permanganate en acide phtalique, l'acide azotique en phtalide.

Il absorbe énergiquement le gaz chlorhydrique pour former un *éther dichlorhydrique.*

Les éthers diacétique et dibenzoïque s'obtiennent au moyen des acides correspondants.

## 4. PHÉNYLBUTYLGLYCOL

Formule. { Équiv. $C^{20}H^{14}O^{4}$.
Atom. $C^{6}H^{5} — CH.OH — C^{2}H^{4} — CH^{2}.OH$.

Ce composé, découvert par M. Burcker, se forme au moyen de l'aldéhyde benzoylpropionique soumise à l'action de l'amalgame de sodium.

On purifie en reprenant le produit successivement dans l'alcool et le chloroforme.

**Propriétés.** — Liquide huileux, bouillant + 200°.

A peine soluble dans l'eau bouillante, il se dissout bien dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, la benzine et le chlorure acétique.

**Réactions.** — L'oxydation par l'acide chromique régénère l'aldéhyde qui a servi de point de départ.

L'*éther diacétique* est un liquide jaunâtre qui, séché à l'étuve finit par se solidifier.

## § V

## GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^{4}$.

## HYDROBENZOÏNE

Formule. { Équiv. $C^{28}H^{14}O^{4}$ ou $C^{28}H^{10}(H^{2}O^{2})^{2}$.
Atom. $C^{14}H^{14}O^{2}$ ou $\begin{array}{l} CH(C^{6}H^{5})OH \\ | \\ CH(C^{6}H^{5})OH \end{array}$

Syn. : *Glycol stilbénique.*

Découverte en 1862 par M. Zinin, en hydrogénant l'essence d'amandes amères en liqueur alcoolique acide; elle a été depuis rencontrée dans des conditions analogues par différents chimistes, MM. Claus, Friedel, Church, etc.

**Préparation.** — En soumettant l'aldéhyde benzoïque à l'action de l'hydrogène naissant, provenant de l'amalgame de sodium, on obtient un produit complexe d'où l'on retire principalement de l'alcool benzylique, de l'hydrobenzoïne et son isomère l'isohydrobenzoïne avec des traces de benzoïne :

$$2(C^{14}H^6O^2) + H^2 = C^{28}H^{14}O^4.$$

MM. Limpricht et Schwanert ont prouvé, d'autre part, qu'on peut tirer du *bromure de stilbène* $C^{28}H^{12}Br^2$ un éther diacétique, ou un éther oxalique susceptibles de régénérer l'hydrobenzoïne, ou tout au moins son anhydride, la *benzoïne* $C^{28}H^{12}O^2$ ou *oxyde de stilbène*. Ces expériences ont été, plus récemment, reprises par MM. Zincke et Forst, qui ont obtenu à la fois l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne.

**Propriétés.** — L'hydrobenzoïne cristallise en grandes tables monocliniques, ou en prismes orthorhombiques, fusibles à 134°.

Elle est volatile sans décomposition.

Peu soluble dans l'eau, elle se dissout bien dans l'alcool.

**Réactions.** — Elle fonctionne à peu près comme un glycol bisecondaire.

Les agents oxydants la ramènent à un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'acide benzoïque.

Le perchlorure de phosphore la transforme en **chlorure de stilbène** $C^{28}H^{12}Cl^2$, que l'on peut considérer comme l'éther dichlorhydrique de l'hydrobenzoïne.

Il fond à 188°.

**Le bromure de stilbène** $C^{28}H^{12}Br^2$, fusible à 230°, représente l'éther dibromhydrique.

**L'éther monoacétique** $C^{28}H^{10}(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$ s'obtient en chauffant l'hydrobenzoïne à 170-180° avec de l'acide acétique cristallisable.

Il se présente en longues aiguilles fusibles à 84°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

**L'éther diacétique** $C^{28}H^{10}(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4$ se prépare en substituant dans l'opération précédente l'anhydride acétique à l'acide acétique cristallisable, ou en traitant à froid l'hydrobenzoïne par le chlorure acétique.

Il cristallise en gros prismes monocliniques fusibles à 134°.

**L'éther dibenzoïque** fond à + 246°.

---

Quand on traite le bromure de stilbène par l'acétate d'argent, on obtient un mélange d'éther diacétique de l'hydrobenzoïne et de son isomère l'éther diacétique de l'isohydrobenzoïne.

## ISOHYDROBENZOINE

Pour avoir simultanément l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne il suffit d'effectuer en solution alcoolique l'hydrogénation de l'essence d'amandes amères par l'amalgame de sodium. On sépare l'hydrobenzoïne par des cristallisations répétées dans l'alcool (M. Ammann).

L'isohydrobenzoïne cristallise dans l'eau en longs prismes retenant de l'eau de cristallisation et s'effleurissant à l'air.

Dans l'alcool ou l'éther on a des cristaux monocliniques, fusibles à 119-120°.

Les *éthers acétiques* de ce corps sont isomères avec ceux de l'hydrobenzoïne ; les points de fusion sont notablement inférieurs.

Par le perchlorure de phosphore elle fournit du chlorure de stilbène.

## § VI

## GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-30}O^4$

## BENZOPINACONE

Formule. Équiv. $C^{52}H^{22}O^4$ ou $C^{52}H^{18}(H^2O^2)^2$.

Atom. $\text{Ɵ}^{26}H^{22}\text{Θ}^2$ ou bien

$$\begin{array}{c} \text{Ɵ}^6H^5 - \text{Ɵ}(\text{Θ}H) - \text{Ɵ}^6H^5 \\ | \\ \text{Ɵ}^6H^5 - \text{Ɵ}(\text{Θ}H) - \text{Ɵ}^6H^5 \end{array}$$

Ce corps a été obtenu pour la première fois en 1855, par M. Linnemann, en faisant agir sur la benzophénone l'hydrogène naissant produit par l'acide sulfurique et le zinc.

On purifie par recristallisation dans l'alcool

$$\underbrace{2(C^{26}H^{10}O^2)}_{\text{Benzophénone.}} + H^2 = \underbrace{C^{52}H^{22}O^4}_{\text{Benzopinacone.}}$$

La relation qui unit la benzopinacone à la benzophénone est donc la même que celle qui relie la pinacone à l'acétone.

C'est pourquoi la notation atomique admet la formule de constitution indiquée plus haut, qui présente la benzopinacone comme un glycol bitertiaire, dérivé du tétraphényléthylène.

**Propriétés.** — La benzopinacone cristallise en prismes transparents très fins, fusibles entre + 170° et 180°. Peu soluble dans l'alcool bouillant, elle se dissout mieux dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme. Elle prend avec facilité la forme liquide, probablement par surfusion.

**Réactions.** — L'oxydation par l'acide chromique la ramène à la benzophénone.

La réduction par l'acide iodhydrique, à + 160°, fournit le *tétraphényléthane* $C^{52}H^{22}$ (M. Graebe). Les agents déshydratants la transforment en *benzopinacoline* $C^{52}H^{20}O^2$, ou plutôt, dans la plupart des cas, en deux produits isomériques qui se forment surtout dans la réaction qui sert à préparer la benzopinacone elle-même, laquelle n'est en définitive qu'un produit de passage.

Le produit de l'action poussée à fond est la *benzopinacoline* β. — Aiguilles groupées en étoiles fusibles à + 179°.

Tandis que la *benzopinacoline* — α, est en aiguilles, fusibles à + 204°, susceptibles de se transformer en la variété β sous l'influence des acides étendus, et des chlorures acides comme le chlorure d'acétyle.

La benzopinacoline — α est identique avec l'*oxyde de tétraphényléthylène* de M. A. Behr. Quant à l'*isobenzopinacone* de M. Linnemann, elle n'est autre chose qu'un mélange de benzhydrol et de benzophénone, qui prennent naissance aux dépens de la benzopinacone, quant on la soumet à la distillation ou même seulement à la fusion, ou encore quand on la traite dans une solution alcoolique de potasse (MM. Thoerner et Zincke).

## BIBLIOGRAPHIE


Ammann. *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XV, p. 257.
A. Behr. *Deutsch. Chem. Gesch.*, 1872, p. 277.
Barbier. *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XVII, p. 16.
Berthelot. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXVIII, p. 55, et t. XL, p. 41.
Berthelot. *Journ. de Pharm. et de Chim.* (3), t. XXVIII, p. 450.
Blacke. *Bull. de la Soc. Chim.*, t. IX, p. 75.
Blanchet et Sell. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. VI, p. 267.
Boissenot. *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XLI, p. 434.
Boissenot et Persot. *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XXXI, p. 442.
Buchner. *Répert*, 1820, t. IX, p. 276.
Deville. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XVII, p. 80.
Deville. *Revue scientifique*, t. XV, p. 66.
Dumas et Peligot. *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXII, p. 334.
Graebe. *Deutsch. Chem. Gesch.*, 1875, p. 1054.
Grimaux. *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XXVI, p. 331.
Henninger. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 149.
Lauth et Grimaux. *Bull. de la Soc. Chim.*, t. VII, p. 233.
Limpricht et Shwanert. *Zeitschrift für Chem.*, nouvelle série, t. III, p. 684.
Linnemann. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIX, p. 229.
List. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVII, p. 362.
Oppenheim. *Comptes rendus*, t. LV, p. 406.
Oppenheim. *Comptes rendus*, t. LVII, p. 399.
Oppenheim. *Bull. de la Soc. Chim.*, t. I, p. 365.
Oppenheim. *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XVII, p. 321.
Personne. *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 553.
Rammelsberg. *Ann. de Poggend.*, t. LXIII, p. 570.
Thoerner et Zincke. *Deutsch. Chem. Gesch.*, 1877, p. 1472.
Wiggers. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIII, p. 358.
Wiggers. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LVII, p. 247.
Zincke et Forst. *Deutsch. Chem. Gesch.*, t. VIII, p. 707 et 797.
Zinin. *Ann. der Chem. und Pharm.*, nouvelle série, t. XLVII, p. 125.
Zinin. *Bull. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, 1862.

# LIVRE III

## ALCOOLS TRIATOMIQUES

Syn. *Trialcools.*

### GÉNÉRALITÉS. — TYPES DIFFÉRENTS

Les alcools triatomiques ne sont pas nombreux, et c'est à peine, en parlant d'eux, s'il est permis de se servir du pluriel.

D'autre part, on peut dire qu'un seul d'entre eux est bien connu et étudié d'une manière à peu près complète. Il est vrai que l'importance de son histoire chimique est assez grande pour que la classe, dans son ensemble, garde dans la science une place considérable.

La prédominance de la glycérine sur les composés qui peuvent être rapprochés d'elle au point de vue de la fonction, est donc tout à fait marquée.

Quant au terme *glycérine* lui-même, il paraît destiné, comme celui d'*alcool* pour les monoatomiques, de *glycol* glycol pour les diatomiques, à devenir générique au fur et à mesure que l'on découvrira de nouveaux alcools triatomiques, à moins qu'on n'adopte pour cet usage le mot de *glycérols*, proposé par M. Schutzenberger.

L'énumération des alcools triatomiques actuellement connus se réduit à cinq termes, bien entendu en laissant de côté les phénols triatomiques.

Nous avons en première ligne la *glycérine* $C^6H^8O^6$, ou glycérine propylique.

Parmi les homologues supérieurs on a signalé :

Une *glycérine isobutylique* $C^8H^{10}O^6$ (Prunier);

Une *glycérine isoamylique* $C^{10}H^{12}O^6$ (M. Bauer).

Mais ces deux corps ont été entrevus seulement, et jusqu'à ce jour leur histoire est fort peu avancée.

La *stycérine* de M. Grimaux, ou *phénylglycérine* $C^{18}H^{12}O^6$, paraît offrir plus d'intérêt. Outre qu'elle peut se former par synthèse, elle représente, dans le groupe des glycérines, ce qu'est l'alcool benzylique dans la catégorie des alcools monoatomiques, ce que le glycol tollylénique est au groupe des glycols.

Enfin on a tout dernièrement décrit une *glycérine mésitylénique* (M. Colson), dérivée du mésitylène, comme son nom l'indique, et répondant à la formule $C^{18}H^{12}O^6$, c'est-à-dire isomère de la précédente, mais sa constitution est inconnue et son origine tout à fait distincte.

En résumé, si réduit que soit le tableau des alcools triatomiques, on y peut néanmoins relever dès à présent les principaux traits qui caractérisent les divers groupes, beaucoup plus nombreux il est vrai, des alcools monoatomiques et diatomiques.

La glycérine proprement dite représentant les alcools normaux ou primaires, les iso-alcools trouvent leurs analogues dans les homologues encore peu connus du groupe butylique et du groupe amylique.

Les alcools aromatiques à leur tour sont représentés par la stycérine et la glycérine mésitylénique.

Mais il serait prématuré d'insister outre mesure sur ces rapprochements.

Peut-être y aurait-il à citer aussi le groupe des *glucines* (M. Gauthier) alcools triatomiques encore peu connus, mais qui paraissent mieux placés à côté de la phloroglucine, c'est-à-dire parmi les phénols. — Nous renvoyons donc à la troisième partie ce que nous aurons à dire à ce sujet.

# CHAPITRE I

## GLYCÉRINE

Formule { Equiv. : $C^6H^8O^6$ ou $C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (H^2O^2)$
Atom. : $C^3H^5 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$ ou $CH^2OH - CH.OH - CH^2OH$

Syn. : *Glycérine ordinaire.* — *Glycérine propylique.*

### HISTORIQUE

Elle a été découverte par Scheele, en 1779. Il l'a retirée des huiles d'olive, d'amande, de lin, etc., ainsi que du beurre et de l'axonge, et la désignait sous le nom de *principe doux des huiles.*

On la considérait alors comme une matière gommeuse et en quelque sorte accidentelle. Sa nature, comme celle des corps gras, a été méconnue pendant longtemps, puisque Fourcroy, en 1800, en était encore à regarder la saponification comme une oxydation des huiles.

Aussi, malgré quelques vues rationnelles de Berthollet et de Braconnot, faut-il arriver à 1815, c'est-à-dire à M. Chevreul, pour commencer l'histoire chimique de la glycérine et des corps gras.

Les corps gras sont formés par divers éthers de la glycérine, mélangés en proportions variables.

Cette conquête, l'une des plus importantes de la chimie organique, est due aux mémorables travaux de deux savants contemporains.

Il y a plus de soixante ans déjà, de 1814 à 1821, que M. Chevreul a établi ce point important par ses recherches analytiques, mais si la véritable composition des corps gras a été, dès lors, connue, ainsi que celle de la stéarine, de l'oléine, de la margarine, en tant que composition centésimale et produits de dédoublement, il restait à établir définitivement la constitution, ou pour mieux dire, à choisir entre les deux hypothèses auxquelles M. Chevreul avait été conduit.

*Première hypothèse*: « Les corps gras saponifiables sont considérés comme immé- « diatement formés d'acides gras et d'un composé qui, en fixant de l'eau, forme la « glycérine. »

*Seconde hypothèse:* « Les corps gras saponifiables sont considérés comme immé-
« diatement formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène. »

C'est ce que M. Berthelot a définitivement élucidé par une série de publications qui datent aujourd'hui de trente ans environ (1854).

Opérant par synthèse, ou plus exactement par reproduction artificielle des corps gras, M. Berthelot a fixé leur constitution, déterminé le rôle et la nature chimique de la glycérine, désormais considérée comme *alcool polyatomique*, désignation et notion nouvelles, introduites à cette époque dans la science, et bientôt étendues par lui aux principes sucrés les plus divers.

Tous ces faits, dont il est difficile de méconnaître la portée, appartiennent désormais à l'histoire de la chimie organique, sur le développement de laquelle ils ont eu l'influence la plus marquée.

Et si, dans la période intermédiaire entre les publications de M. Chevreul et celles de M. Berthelot, nous omettons de rappeler certains travaux sur le même sujet, antérieurs à 1854, et dont les résultats ont certainement leur importance, c'est que ces travaux restaient difficiles à interpréter et, dans tous les cas, subordonnés à ceux de M. Chevreul.

Nous citerons dans ce cas les recherches de Pelouze sur les acides glycériphosphoriques et glycérisulfuriques (1836), les observations de Redtenbacher, celles de Pelouze et Gelis, sur la combinaison de la glycérine avec l'acide butyrique.

Car, dès cette époque, une *butyrine* avait été reproduite artificiellement, mais si le nom de *butyrine* avait été employé, il est nécessaire de faire remarquer ici que la désignation n'était pas tout à fait correcte. En effet, pour préparer le nouveau corps, on avait recours à l'action combinée, sur la glycérine, de l'acide butyrique et de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Dans ces conditions ce n'est pas une butyrine proprement dite qui prend naissance, mais bien une butyrochlorhydrine ou une butyrosulfurine, ainsi que l'ont démontré des expériences ultérieures. La reproduction synthétique de la butyrine vraie, ou tributyrine, restait à effectuer.

En outre, le caractère alcoolique de la glycérine, bien qu'admis implicitement, restait environné d'obscurité, notamment à cause de la proportion d'oxygène, qui est si différente de ce qu'on savait des alcools ordinaires monoatomiques.

La reproduction par voie synthétique de la plupart des corps gras est venue lever toutes ces difficultés, et la méthode n'est pas moins remarquable que les résultats eux-mêmes.

De plus, c'est une méthode générale, et c'est un point qu'il convient d'établir tout d'abord à cause de sa portée scientifique, mais ce n'est pas tout.

Mettant simplement en jeu les affinités des corps organiques et d'une manière progressive, elle se distingue surtout en ce qu'elle assigne sa place à un élément nouveau en quelque sorte, le rôle du temps dans les réactions organiques, dont il n'avait pas été, jusque là, tenu compte.

Cet ensemble de conditions rapprochait d'autant plus les expériences du laboratoire de ce qui se passe dans la nature.

Mais on a déjà, dans les généralités, indiqué les relations et développé les considérations qui ont surtout leur valeur quand on les applique à l'ensemble des dérivés des alcools polyatomiques. Et, comme on l'a vu, il en découle une théorie des plus

remarquables pour l'ensemble de ces composés d'importance capitale au point de vue biologique.

En ce qui concerne la glycérine, tout cela peut se résumer en un seul mot: c'est un alcool triatomique ou trivalent.

Il est superflu d'insister ici sur le caractère partiel, au point de vue synthétique de ces reproductions artificielles, si intéressantes d'ailleurs.

Tant que la glycérine et les acides mis en jeu n'ont pas été obtenus à partir des éléments, les expériences en question ne pouvaient être envisagées comme des synthèses totales.

Pour la synthèse des acides, dont nous n'avons pas à nous occuper ici, on sait que l'acide formique, l'acide acétique, et autres semblables ont été formés synthétiquement, mais les acides gras à molécules élevées n'ont pas encore été préparés ainsi.

Quant à la glycérine, elle a été à cet égard l'objet de recherches nombreuses jusque dans ces dernières années. Car la théorie faisait prévoir que la glycérine, comme tous les corps de la chimie, devait s'obtenir artificiellement et même par la synthèse totale.

Le premier pas a été franchi par M. Wurtz; le second l'a été dernièrement par MM. Friedel et Silva, ainsi que nous allons l'exposer brièvement.

En mettant l'iodure d'allyle en présence d'un excès de brome, M. Wurtz a obtenu du tribomure d'allyle $C^6H^5Br^3$, isomère avec le bromure de propylène bromé. Ce tribromure traité par l'acétate d'argent a fourni de la triacétine, laquelle peut être transformée en glycérine par la saponification.

De la sorte se trouvait également réalisée la formation artificielle de la glycérine.

Enfin, dernièrement, MM. Friedel et Silva ont annoncé dans deux notes, publiées aux comptes rendus de l'Académie des sciences, que la glycérine pouvait, être produite en partant du propylène.

Le propylène pouvant être formé à partir des éléments, nous sommes ici en présence d'une synthèse totale.

Le propylène est d'abord transformé en chlorure de propylène $C^4H^6Cl^2$. Après purification, il est chauffé à 140° en tubes scellés, avec du protochlorure d'iode sec.

On sépare le produit, on le fractionne, et la portion qui bout de 150° à 160° est portée pendant douze heures à la température de 180°, dans des tubes scellés, en présence de 20 parties d'eau environ.

On filtre pour séparer les matières goudronneuses, on sature par le carbonate d'argent, on filtre de nouveau et, après avoir enlevé l'excès d'argent au moyen, soit de l'hydrogène sulfuré, soit de l'acide chlorhydrique, on obtient un liquide peu coloré qui, évaporé dans le vide, fournit la glycérine.

Voici les équations qui représentent cet ensemble de recherches.

Premièrement, l'éther isopropyliodhydrique est transformé par le chlore en chlorure de propylène

$$\underbrace{C^6H^7I}_{\text{Ether isopropyliodhydrique.}} + 3\,Cl = \underbrace{C^6H^6Cl^2}_{\text{Chlorure de propylène.}} + HCl + I.$$

Secondement, le chlorure de propylène, traité à 140° par le chlorure d'iode sec, donne la trichlorhydrine glycérique, mêlée d'un peu de composé isomère.

$$\underbrace{C^6H^6Cl^2}_{\text{Chlorure de propylène.}} + \underbrace{ICl^3}_{\text{Trichlorure d'iode.}} = \underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{Trichlorhydrine.}} + HCl + \underbrace{ICl.}_{\text{Protochlorure d'iode.}}$$

Troisièmement, la trichlorhydrine saponifiée par l'eau reproduit la glycérine.

$$\underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{Trichlorhydrine.}} + 3(H^2O^2 = \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + 3HCl.$$

Ici se termine évidemment l'historique de la glycérine, ainsi que ce qui a trait à la synthèse de ce produit.

## FORMULE

Pour représenter les nombreuses réactions et les dérivés si divers de la glycérine il faut faire choix d'une formule appropriée.

Comme toujours, nous donnons la préférence à celle qui entraîne le moins d'hypothèses.

La formule brute $C^6H^8O^6$, la meilleure en somme, ne se prête pas toujours avec une suffisante clarté à rendre les substitutions, nous emploierons donc la suivante

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2),$$

qui correspond à celles que nous avons adoptées pour les alcools mono-atomiques et diatomiques. Elle se borne, comme on voit, à exprimer que le corps est trois fois alcool, et dérive de l'hydrure de propylène modifié par la triple substitution de $(H^2O^2)$ à $(H^2)$

$$C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2) \text{ hydrure de propylène}$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) \text{ glycérine.}$$

Cette formule, telle qu'elle résulte de l'équation génératrice, est suffisante pour faire face à tous les besoins, nous entendons par là, pour rendre les réactions les mieux connues de cet alcool polyatomique.

Il serait d'ailleurs facile de lui constituer, dans la même notation, une formule rationnelle plus développée, marquant, par exemple, comment trois molécules d'alcool méthylique peuvent donner naissance à l'alcool trivalent, à partir du carbinol

$$C^2[C^2(C^2H^4O^2)H^2O^2][H^2O^2].$$

On arriverait ainsi à noter facilement toutes les isoméries. Il nous paraît inutile, ou tout au moins prématuré de nous engager ici sur ce terrain hypothétique. Tout ce qu'on sait de plus certain peut s'exprimer au moyen de la formule $C^6H^2(H^2O^2)^3$.

Cette expression, d'ailleurs, a l'avantage de se rapprocher de la formule atomique fréquemment usitée, $C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$

Le parallélisme ne saurait être plus rapproché. Elle suppose admis le radical *glycérile* trivalent $(C^3H^5)'''$.

Pourtant, il est bon de dire qu'une autre formule atomique, un peu plus développée, paraît destinée à remplacer celle-ci. Le radical glycérile est représenté par

$$CH^2—CH—CH^2$$

Dès lors on écrit maintenant volontiers

$$CH^2.OH—CH.OH—CH^2.OH$$

comme formule de constitution de la glycérine qui, dans ce cas, apparaît comme un alcool deux fois primaire et une fois secondaire.

Nous faisons à cet égard, et à plus forte raison, les mêmes réserves que celles dont il a été question à propos des glycols.

Il est difficile, sans forcer le sens du mot, de regarder la glycérine comme un alcool secondaire, au même titre que l'alcool isopropylique par exemple.

Disons enfin que d'autres formules développées ont été proposées pour représenter la glycérine; nous n'en citerons pour exemple que celui de M. Kolbe

$$C\begin{cases} CH^3 \\ CH^2.OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

qui montre les choses sous un aspect un peu différent, mais également à partir du carbinol

## PRÉPARATION

Le mode de préparation habituelle et la fabrication industrielle reposent uniquement sur des réactions analytiques.

On prépare la glycérine aux dépens des corps gras que l'on décompose en présence de l'eau.

C'est en quelque sorte un produit complémentaire de l'industrie, aujourd'hui si florissante, de la fabrication des bougies stéariques.

Conformément aux indications de M. de Milly, on traite généralement les corps gras par deux ou trois centièmes de chaux, et l'on maintient le tout en présence de l'eau, dans un autoclave, une température voisine de 172° pendant quelques heures. On obtient la glycérine d'une part, et, d'autre part, les acides gras, incomplètement saturés par la chaux.

On concentre la solution aqueuse séparée des acides gras, et on arrive ainsi à ce qu'on nomme la glycérine brute. Ce produit a besoin d'être purifié.

On peut encore saponifier les corps gras par la vapeur d'eau seule, mais il faut alors élever la température jusque vers 300° au moyen de vapeur d'eau surchauffée, et encore l'opération ne marche régulièrement qu'avec certains corps gras facilement attaquables, tels que l'huile de palme.

Ce dernier corps fournit, comme on sait, la *glycérine anglaise* du commerce par un procédé indiqué en 1854 par Wilson et Payne. La seule condition impor-

tante à réaliser est de ne pas laisser la température dépasser 315°. On y arrive au moyen de thermomètres et de registres spéciaux établis dans les cheminées.

Un indice qui sert à guider l'opérateur est la formation de l'acroléine qui commence au delà de 315°. Les personnes placées au voisinage de l'appareil, éprouvent le larmoiement caractéristique de la présence de ce corps dans l'atmosphère, même en quantité très minime.

Les condenseurs présentent une vaste surface réfrigérante, et sont distribués en compartiments qui permettent de recueillir séparément, en premier lieu, les acides gras, et, plus loin, un mélange d'eau et de glycérine, qu'il suffit de concentrer.

La purification de la glycérine brute du commerce repose sur les mêmes principes. Après décoloration au noir animal, on la distille en présence de la vapeur surchauffée, et on concentre la solution aqueuse.

On peut aussi opérer dans le vide, et distiller la glycérine, mais ce procédé est plutôt usité dans les laboratoires. On termine en faisant cristalliser.

On peut encore citer, comme fournissant de la glycérine, la préparation des emplâtres et la fermentation alcoolique, mais ces deux sources sont loin d'avoir la même importance que les méthodes signalées plus haut.

Nous dirons seulement que la quantité de glycérine trouvée dans les liquides qui ont subi la fermentation alcoolique est loin d'être invariable. Elle paraît s'élever d'autant plus que la fermentation s'effectue avec plus de lenteur (M. Amthor).

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

La glycérine est neutre.

Sous sa forme habituelle, c'est un liquide sirupeux et déliquescent dont la densité à 15° est voisine de 1,264.

Elle bout aux environs de + 290° et peut se distiller quand elle est pure. Inodore à froid, elle présente à chaud une odeur notable. Sa saveur est sucrée.

Mais la glycérine peut aussi affecter la forme cristallisée à la température ordinaire.

Sa densité, dans ce cas, est un peu supérieure à celle de la glycérine liquide. Elle est de 1,36 à + 15°,5 d'après M. Armstroug.

Le point de fusion est à + 17°-18° (M. Henninger).

Cristallisée, la glycérine est sous forme de prismes orthorhombiques. Les faces habituelles sont $e^1$, $g^1$, $b^1/_2$, $a^1$; souvent les faces $b^1/_2$ présentent la hémiédrie tétraédrique.

Le rapport des axes : $a : b : c = 1^1.\ 0,70 : 0,66$.

Le plan des axes optiques est parallèle à p, et leur bissectrice à l'arête pg'.

Angles $e^1g^1 = 123°$; $b^1/_2a^1 = 154°24'$; $b^1/_2e' = 142°$ (M. de Lang).

Les solutions de la glycérine, même très concentrées, présentent fréquemment les phénomènes de sursaturation ; aussi, pour provoquer la cristallisation est-il nécessaire de l'amorcer avec un cristal préalablement obtenu.

Chauffée à + 150° elle brûle avec une flamme bleuâtre.

L'indice de réfraction de la glycérine est $n = 1,4758$.

La glycérine est miscible en toutes proportions avec l'eau et l'alcool absolu.

Elle est sensiblement insoluble dans l'éther et le chloroforme, dans les huiles grasses et les essences.

Mélangée d'eau en proportion variable, la densité de la solution aqueuse de glycérine diminue progressivement, comme l'indique le tableau ci-dessous, emprunté aux déterminations de M. Lenz. Ce tableau comprend également les indices de réfraction correspondants ; le tout a été proposé pour servir au dosage de la glycérine dans l'eau.

| Glycérine pour 100 parties | Densité | Indice de réfraction. |
|---|---|---|
| 100 | 1,2691 | 1,4758 |
| 95 | 1,2557 | 1,4686 |
| 90 | 1,2425 | 1,4615 |
| 85 | 1,2292 | 1,4540 |
| 80 | 1,2159 | 1,4467 |
| 75 | 1,2016 | 1,4595 |
| 70 | 1,1889 | 1,4321 |
| 65 | 1,1733 | 1,4231 |
| 60 | 1,1582 | 1,4140 |
| 55 | 1,1455 | 1,4079 |
| 50 | 1,1320 | 1,4007 |
| 45 | 1,1183 | 1,3935 |
| 40 | 1,1045 | 1,3860 |
| 35 | 1,0907 | 1,3785 |
| 30 | 1,0771 | 1,3719 |
| 25 | 1,0635 | 1,3652 |
| 20 | 1,0498 | 1,3595 |
| 15 | 1,0374 | 1,3520 |
| 10 | 1,0245 | 1,3454 |
| 5 | 1,0125 | 1,3392 |
| 1 | 1,0025 | 1,3342 |

La propriétés dissolvantes de la glycérine sont des plus étendues et des plus précieuses.

Elle dissout une multitude de corps, et parfois en proportions considérables. Les alcalis, même les alcalis terreux, et les bases métalliques comme l'oxyde de plomb s'y dissolvent en quantité appréciables.

Les quantités de chaux qui entrent en dissolution dans la glycérine, de concentration variable, ont été déterminées par M. Berthelot.

La solubilité du chlorure de plomb a été étudiée par M. Piesse. Celle des savons de fer, de magnésie, de chaux, par M. Asseline.

Nous reproduisons ci-dessous, en les empruntant à M. Surun, un certain nombre de données numériques sur la solubilité, dans la glycérine, d'un certain nombre de corps importants, ou d'un usage assez fréquent.

**Cent grammes de glycérine dissolvent :**

| | |
|---|---|
| Brome | en toute proportion |
| Iode | 1gr,90 |
| Soufre | 0 10 |
| Phosphore | 0 20 |
| Bromure de potassium | 25 00 |
| Iodure de potassium | 40 00 |
| Iodure de zinc | 40 00 |
| Protoiodure de fer | en toute proportion |
| Iodure de plomb | insoluble |
| Protoiodure de plomb | — |
| Biiodure de mercure | — |
| Sulfure de carbone | — |
| Monosulfure de sodium | en toute proportion |
| Persulfure de potassium | 25gr |
| Cyanure de potassium | 32 » |
| — de mercure | 27 » |
| Chlorhydrate d'ammoniaque | 20 » |
| Chlorure de sodium | 20 » |
| — de baryum | 10 » |
| Chlorure de zinc | 50 » |
| — d'antimoine (proto) | en toute proportion |
| — de fer (per) | — |
| — de mercure (bi) | 7gr,50 |
| — (proto) | insoluble |
| Chlorate de potasse | 3gr,30 |
| Hypochlor. de potasse et potasse et de soude | en toute proportion |
| Acide arsénieux | 20gr |
| — arsénique | 20 » |
| Arséniate de soude et de potasse | 50 » |
| Acides sulfurique, azotique, phosphorique, chlorhydrique, acétique, tartrique, citrique, lactique | en toute proportion |
| Acide chromique | décomposé |
| — oxalique | 15gr |
| — borique | 10 » |
| — benzoïque | 10 » |
| — nitrique | insoluble |
| Ammoniaque, potassse et soude | en toute proportion |
| Carbonate de soude | 98gr |
| Bicarbonate | 8 » |
| Carbonate d'ammoniaque | 20 » |
| Urée | 50 » |
| Borate de soude | 60 » |

| | |
|---|---|
| Alun. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 40 » |
| Sulfate de fer (proto). . . . . . . . . . . | 25 » |
| Sulfate de zinc. . . . . . . . . . . . . . | 35 » |
| — de cuivre. . . . . . . . . . . . . . | 30 » |
| Azotat. d'arg. dans la glycér. pure. . . . | en toute proportion |
| Bichromate de potasse. . . . . . . . . . . | est décomposé |
| Permanganate de potasse. . . . . . . . . . | — |
| Acétate neutre de plomb. . . . . . . . . . | 2gr,000 |
| — de cuivre. . . . . . . . . . . . . . | 10,00 |
| Emétique. . . . . . . . . . . . . . . . . | 5gr,50 |
| Tartrate de potasse et de fer. . . . . . . | 8,00 |
| Lactate de fer. . . . . . . . . . . . . . | 10,00 |
| Tannin. . . . . . . . . . . . . . . . . . | 50,00 |
| Quinine en cinchonine. . . . . . . . . . . | 0gr,50 |
| Sulfate de quinine. . . . . . . . . . . . | 2,75 » |
| — de cinchonine. . . . . . . . . . . | 6,70 » |
| Codéine. . . . . . . . . . . . . . . . . . | en toute proportion |
| Morphine. . . . . . . . . . . . . . . . . | 0gr,45 |
| Chlorhydrate de morphine. . . . . . . . . | 20,00 |
| Atropine. . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,00 |
| Sulfate d'atropine. . . . . . . . . . . . | 33,00 |
| Strychnine. . . . . . . . . . . . . . . . | 0,25 |
| Sulfate de strychnine. . . . . . . . . . . | 22gr,50 |
| Brucine. . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2,25 |
| Vératrine. . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,00 |

Les gommes, les sucres, les matières colorantes, les sucs végétaux, l'alcool, les teintures, les extraits, les savons, la créosote, certaines matières azotées, l'albumine de l'œuf sont solubles dans la glycérine.

Sont insolubles : le chloroforme, l'éther, les huiles fixes et volatiles, le camphre, la benzine, les acides gras, les résines.

Telles sont les principales données que l'on possède sur ce sujet.

En les comparant aux solubilités des mêmes corps dans l'eau et dans l'alcool, on reconnaît que, d'une manière générale, la glycérine leur est intermédiaire, tout en présentant certaines solubilités singulières comme celle du borax.

La glycérine anhydre ne dissout pas le sucrate de chaux ce qui permet de purifier ce dernier corps. La glycérine enlève les substances étrangères et laisse le sucrate (M. Bögel).

## USAGES

Sans parler ici des corps gras, nous rappellerons que la glycérine rend une multitude de services et se plie aux applications les plus diverses. Son emploi en médecine est des plus étendus, et se répand chaque jour davantage.

Dans l'industrie, on s'en sert toutes les fois qu'il s'agit de maintenir les substances à l'état humide. C'est grâce à elles que les tisserands peuvent s'installer

ailleurs que dans des caves malsaines où ils étaient confinés jadis par la nécessité de conserver leur colle à l'état humide.

De même pour l'argile à modeler, les mortiers, les cuirs non tannés, etc. Elle empêche l'efflorescence des sels sur le carmin d'indigo desséché.

Les propriétés dissolvantes sont des plus précieuses. On la mêle à l'eau pendant l'hiver pour empêcher de se conguler le liquide des compteurs à gaz. On l'emploie pour lubréfier les rouages d'horlogerie, etc., etc.

## ESSAI ET RECHERCHE DE LA GLYCÉRINE

La glycérine doit être neutre. Sur la lame de platine elle ne doit pas laisser de résidu, ce qui élimine les matières minérales. Parmi les substances organiques, le sucre a été employé comme agent de falsification, mais la distillation dans le vide décèle facilement cette fraude, qui d'ailleurs est devenue moins fréquente à mesure que le prix commercial de la glycérine s'est progressivement abaissé.

Pour la recherche de la glycérine, on se base sur son insolubilité dans l'éther et le chloroforme, ou bien, en présence des matières fixes, sur sa volatilité dans le vide aux environs de 150°.

On a proposé récemment une réaction par voie sèche pour reconnaître la présence de la glycérine. Il suffit d'alcaliniser légèrement par la soude le liquide à examiner, puis d'y plonger pendant quelques instants une perle de borax qu'on porte ensuite dans la flamme du chalumeau. Si le liquide contient plus de 1 pour 100 de glycérine, on voit apparaître une coloration verte (MM. Lemer et Lowe).

L'expérience réussit bien, surtout quand on a soin de plonger la perle de borax, dans une solution de glycérine acidifiée par l'acide sulfurique.

Elle est plus nette encore en chauffant sur la lame de platine une masse de borax préalablement fondue, puis imbibée de la solution glycérique acidifiée par l'acide sulfurique.

On constate alors une auréole verte, et finalement la combustion de la substance avec flamme bordée de vert.

Cette réaction, en somme, n'est pas autre chose que l'extension aux alcools polyatomiques de la propriété bien connue de l'acide borique de donner avec l'alcool ordinaire une flamme colorée en vert. On admet qu'il se forme un éther borique lequel se dissocie dans la flamme en la colorant en vert.

Tous les corps susceptibles d'éthérifier l'acide borique doivent donc agir d'une manière analogue, et la théorie indique que ce n'est pas à la glycérine seule que doit être réservée cette propriété.

Le glycol, la quercite, le glucose la présentent à un dégré variable ainsi que je m'en suis assuré. En un mot, c'est une propriété fonctionnelle des alcools, quelle que soit leur atomicité, à condition pourtant qu'il se forme un dérivé volatil. (Expériences inédites.)

## DOSAGE

Le dosage, dans les solutions aqueuses, peut se déduire de la détermination de la densité et de l'indice de réfraction, en se servant du tableau de M. Lenz, reproduit plus haut. Mais on cherche ordinairement à isoler la glycérine en nature, et, suivant le liquide sur lequel on opère, on a indiqué un grand nombre de procédés.

C'est ainsi que l'on recherche et dose la glycérine dans le vin en prenant le résidu sec, le portant à + 180° dans le vide et pesant avant et après (M. Raynaud).

Pour la bière, on a proposé divers procédés basés sur l'emploi combiné de l'alcool et de l'éther, en vue d'éliminer le maltose.

Celui de M. Clausnitzer consiste à chauffer 50 centimètres cubes de bière au bain-marie pour chasser d'abord l'acide carbonique, après quoi on ajoute 3 grammes d'hydrate de chaux et on évapore en consistance sirupeuse, puis 10 grammes de marbre pulvérisé, ce qui permet de terminer la dessiccation. On prend alors une fraction connue du résidu, on pulvérise finement et épuise par 20 centimètres cubes d'alcool à 90°, on ajoute alors 25 centimètres cubes d'éther qui précipite le maltose, on filtre, on évapore à 110° et, au bout de six heures environ, on pèse la glycérine.

Sous l'influence des réactifs, la glycérine fournit un grand nombre de dérivés dont les principaux sont formés au moyen des acides, ce sont les *glycérides* (le mot est de Gerhardt) que nous allons classer suivant les agents qui leur donnent naissance.

## ACTION DE LA CHALEUR

Nous avons dit que la glycérine pure peut être distillée, surtout en opérant sur de petites quantités à la fois. Mais, dans les conditions ordinaires, elle se décompose partiellement à la distillation, en fournissant des anhydrides plus ou moins condensés, avec élimination d'eau, par exemple :

$$\underbrace{2(C^6H^8O^6)}_{\text{Glycérine}} = \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^6H^8O^6)}_{\text{Anhydride}} + H^2O^2$$

Cette équation représente la formation du premier anhydride ou *diglycéride*, il représente le premier des éthers glycériques possibles, mais il peut se former simultanément des *polyglycérides* d'un degré supérieur de condensation.

Puis on arrive à l'*acroléine* $C^6H^4O^2$

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + 2(H^2O^2)$$

L'acroléine, comme on sait, est l'aldéhyde de l'alcool allylique. Elle représente un terme de deshydratation.

Finalement on obtient divers gaz combustibles.

La déshydratation de la glycérine fournit en outre des dérivés dans lesquels on peut admettre la présence du glycide (voyez p. 267), obtenu par déshydratation également, mais sous l'influence de réactifs spéciaux, et plus particulièrement par l'action des alcalis sur les éthers haloïdes de la glycérine.

## ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ

Quand on électrolyse la glycérine, mélangée d'un tiers d'eau et d'un vingtième d'acide sulfurique, on obtient, d'après M. Renard, un produit complexe où se rencontrent de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'acide glycérique, plus un corps sirupeux paraissant avoir pour formule $C^6H^4O^8$, enfin une sorte de glucose non fermentescible et divers composés peu étudiés. La production d'un glucose qui est le trait principal de cette formation complexe, avait été signalée déjà par M. Berthelot qui l'avait obtenu, il y a déjà longtemps, au cours de ses expériences sur la fermentation de la glycérine, mais la glucose ainsi préparée était fermentescible, contrairement à celle de M. Renard.

## ACTION DE L'HYDROGÈNE

Comme toujours, dans l'action de l'hydrogène il faut distinguer si elle s'accompagne ou non de deshydratation.

1. L'action réductrice simple se traduit par la substitution progressive de $H^2$ à $H^2O^2$. On a :

| | |
|---|---|
| Glycérine | $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$ |
| Propylylycol | $C^6H^2(H^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$ |
| Alcool propylique | $C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2O^2)$ |
| Hydure de propylène | $C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2)$ |

Tous ces corps ont été obtenus pratiquement par réduction. En effet, l'acide iodhydrique en excès change la glycérine en *hydrure de propylène,* quand on chauffe à 380° (M. Berthelot).

Si l'on opère à 120° seulement on obtient *l'éther isopropyliodhydrique* qui représente l'alcool isopropylique (M. Erlenmeyer).

Et quant au *propylglycol*, on l'obtient par la réduction au moyen de l'amalgame de sodium, de la monochlorhydrine de la glycérine $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl)$ (M. Lourenço).

2. Quand la réduction s'accompagne de déshydratation on obtient la série suivante :

| | |
|---|---|
| Glycérine | $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$ |
| Alcool allylique | $C^6H^2(H^2)(H^2O^2)(—)$ |
| Allylène | $C^6H^2(H^2)(—)(—)$ |
| Propylène | $C^6H^2(H^2)(H^2)(—)$ |

Nous avons dit en effet que la glycérine traitée par l'iodure de phosphore se change en éther allyliodhydrique correspondant à l'alcool allylique (MM. Berthelot et de Luca).

Il convient de remarquer ici la différence des résultats auxquels on arrive suivant les proportions relatives des corps qui réagissent quand on traite la glycérine par l'acide iodhydrique.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent la glycérine transformée à 120°, en

éther isopropyliodhydrique par l'acide iodhydrique en excès, et nous mentionnons maintenant la production de l'éther allyliodhydrique sous l'influence de l'iodure de phosphore, c'est-à-dire, en somme de l'acide iodhydrique naissant. M. Erlenmeyer a montré que c'est une question de proportions. L'acide iodhydrique étant en excès, on obtient l'éther de l'alcool isopropylique, tandis que, si la glycérine domine, c'est le composé allylique qui prend naissance.

On sait d'autre part que l'alcool allylique fournit par déshydratation l'*allylène* $C^6H^4$.

Et l'éther allyliodhydrique, traité par l'hydrogène naissant formé au moyen des métaux et des acides, donne le propylène $C^6H^6$.

## ACTION DE L'OXYGÈNE

La déshydrogénation et l'oxydation simultanées donnent naissance à des acides à fonctions mixtes.

$C^6H^6O^8 = C^6H^2(H^2O^2)^2(O^4)$ acide glycérique-monobasique et dialcoolique;
$C^6H^4O^{10} = C^6H^2(H^2O^2)(O^4)^2$ acide tartronique, bibasique monalcoolique;
$C^6H^4O^8 =$ acide monobasique, alcool et aldéhyde;
$C^6H^2O^8 =$ acide monobasique et aldéhyde diatomique;
$C^6H^2O^{10} =$ acide mésoxalique (?) bibasique et aldéhyde;

Ce groupe de dérivés est le plus important.

L'action oxydante de l'acide nitrique, sur la glycérine étendue, fournit en effet comme produit principal l'acide glycérique $C^6H^6O^8$ (M. Debus et M. Scoloff), et parmi les produits secondaires, sans parler des acides glycolique, glyoxylique et oxalique, qui se rattachent au glycol, on a signalé l'acide *tartronique* (M. Sadtler) l'acide racémique (M. Heintz), l'acide mésotartrique et un acide sirupeux (saccharique, ou mannitique?) (M. Przybyteck).

On voit qu'il y a, en même temps, dédoublement de la molécule glycérique pour donner les acides formique, glycolique et oxalique; et d'autre part, pour l'acide tartrique par exemple, oxydation, déshydratation et fixation d'acide carbonique.

$$C^6H^8O^6 + O^4 - H^2O^2 + C^2O^4 = \underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}}$$

Enfin les acides saccharique (?) ou mannitique (?) indiqueraient une complication plus grande encore de la molécule.

L'oxydation de la glycérine peut s'effectuer encore par d'autres méthodes. — C'est ainsi que Dœbereiner a observé que, sous l'influence du noir de platine, en présence de l'air ou de l'oxygène, on obtient un acide volatil et un autre acide fixe qui réduit les sels de cuivre et les sels d'argent.

Le peroxyde de manganèse, en présence de l'acide sulfurique, oxyde la glycérine en dégageant beaucoup d'acide carbonique et d'acide formique (Pelouze). Ce dernier doit provenir de la réaction de la glycérine sur l'acide oxalique préalablement formé. Les oxydes de chrome se comportent d'une manière semblable.

L'action oxydante du brome fournit de l'acide glycérique quand on opère en solution aqueuse étendue. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique (M. Barth).

Si l'on excepte l'oxydation à froid de la glycérine par le noir de platine, les méthodes précédentes sont basées sur l'emploi de réactifs énergiques qui attaquent profondément le produit, et sont susceptibles de modifier sa constitution.

On peut mieux graduer les effets oxydants, à la température ambiante, en se servant d'eau oxygénée en liqueur étendue. Le liquide, d'abord neutre, devient bientôt acide, par suite de la réaction des produits qui prennent naissance.

En outre le produit acquiert presque instantanément des propriétés réductrices à l'égard de la liqueur de Fehling, ce qui permet de déceler de faibles quantités de glycérine dans une solution aqueuse exempte de composés réducteurs. Cette réaction est due à la présence des acides volatils signalés par Dœbereiner dans l'oxydation par le noir de platine.

Quand on distille le produit dans le vide à la pression de 20 millimètres du mercure, on constate que le résidu qui reste fixe à la température de 150°, est privé de propriétés réductrices, qu'on retrouve au contraire dans le produit distillé.

Ce résidu fixe contient la presque totalité de la glycérine non attaquée, laquelle retient, en quantite notable, de l'acide glycérique qu'on sépare au moyen de l'oxyde de plomb (Prunier. Expériences inédites.)

Dans les expériences qui précèdent on opère dans un milieu acide.

On peut effectuer l'oxydation par les alcalis hydratés, potasse et soude (MM. Dumas et Stas); ou d'une manière plus ménagée au moyen de bioxydes métalliques. L'emploi des bioxydes de baryum ou de calcium revient sensiblement à celui de l'eau oxygénée.

L'oxyde puce de plomb agit différemment. La glycérine réduit en effet cet oxyde dès la température ordinaire, mais beaucoup plus rapidement à partir de de 50° et au-dessus.

L'oxyde puce $PbO^2$ retourne à l'état d'oxyde PbO, en passant par le minium. A 100° la réaction devient violente, il se dégage des quantités considérables d'acide carbonique accompagnées de vapeurs acryliques, ou tout au moins qui provoquent énergiquement le larmoiement.

Entre 50° et 60° l'attaque est beaucoup plus calme. Il se dégage de l'acide carbonique, et l'oxyde puce se transforme en minium en abandonnant le tiers de son oxygène.

Il se forme dans cette réaction différents acides parmi lesquels on a signalé récemment l'acide acrylique et l'acide pyruvique (Prunier).

## FERMENTATIONS

Après les phénomènes d'hydrogénation et d'oxydation, il convient d'examiner l'action des ferments sur la glycérine.

C'est un chapitre qui a reçu tout dernièrement des développements importants, principalement dus aux observations de M. Fitz.

On savait déjà, grâce aux expériences de M. Berthelot, que, s'il est difficile de provoquer la fermentation de la glycérine, on peut arriver néanmoins, en opérant en présence de carbonate de chaux, de différentes substances organiques azotées, et à la température de 40°, à obtenir des proportions notables d'*alcool ordinaire* et d'*acide butyrique;* et même, en présence des tissus du testicule et des végétaux qui s'y développent, ce savant a constaté la formation d'un sucre fermentescible dont il a été question plus haut, à propos des aldéhydes.

Ces études ont été récemment reprises et confirmées par M. Fitz, qui en a précisé les détails principaux, en y ajoutant des développements en rapport avec l'extension nouvelle de nos connaissances sur la culture des microbes dans les milieux appropriés.

En se plaçant au point de vue chimique, il résulte des travaux de cet observateur, que la glycérine peut être attaquée par un certain nombre de ferments, avec production de composés variés parmi lesquels se rencontrent divers alcools appartenant pour la plupart à la série des alcools saturés normaux.

Alcools éthylique, propylique normal, butylique normal, popylglycol normal, etc., suivant le microbe qui détermine la fermentation. C'est ainsi que dans un liquide contenant :

| | |
|---|---|
| Glycérine. . . . . . . . . . . | 50 |
| Extrait de viande. . . . . . . | 1 |
| Eau . . . . . . . . . . . . . . | 1000 |

additionné de 5 grammes carbonate de chaux précipité, et stérilisé à la température de 110°, si l'on vient à introduire une trace du *bacillus œthylicus* (fig. 20).

Fig. 20. — Bacillus œthylicus.

La fermentation s'établit bientôt, surtout si l'on prend soin de maintenir la température au voisinage de 40°. Après quelques semaines, les spores du bacillus tombent au fond du liquide et la fermentation est terminée.

Le produit contient, en alcool éthylique pur, le huitième du poids de la glycérine, (soit 4 grammes pour les proportions indiquées), et une petite quantité d'acides.

Le microbe qui transforme le malate de chaux en succinate de chaux, et qui est très voisin, sinon identique, avec le *bacillus œthylicus*, agit de même sur la solution glycérique ci-dessus.

La proportion d'alcool formé paraît même un peu plus forte que dans l'expérience précédente.

M. Fitz a observé également que les microbes du *pus orangé* et du *pus bleu* sont, susceptibles de faire fermenter la glycérine avec production d'alcool éthylique en quantité notable.

Mais c'est surtout le *bacillus butylicus* qui donne avec la glycérine les résultats les plus remarquables.

M. Fitz l'a rencontré dans le foin, comme le *bacillus œthylicus*, tous deux appartiennent à la classe des anaérobies de M. Pasteur.

La fermentation butylique de la glycérine par le *bacillus butylicus* dure environ une douzaine de jours. On agit à la température de 40° à peu près.

Il se produit une abondante mousse blanche, qui disparaît vers la fin de l'opération.

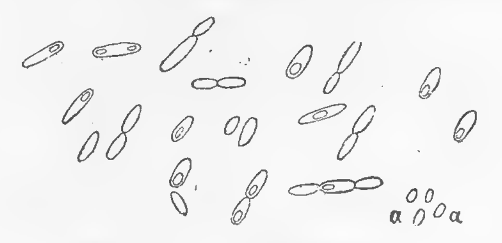



Fig. 21. — Bacillus butylicus.

Le gaz qui se dégage contient de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

La présence des sulfates en grande quantité peut être nuisible, en fournissant la matière d'une fermentation sulfhydrique secondaire, laquelle gêne la fermentation proprement dite déterminée par le *bacillus butylicus*.

Quand tout marche régulièrement, 100 grammes de glycérine fournissent :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alcool butylique normal . | environ | 8 | grammes. |
| Acide butyrique . . . . | — | 17 | — |
| Acide lactique ordinaire . | — | 1,7 | — |
| Glycolpropylénique normal. | — | 3,4 | — |
| Alcool éthylique, Alcool propylique normal | traces. | | |

La présence du glycol propylénique normal dans le produit de cette fermentation a été reconnue par M. Freund.

M. Schultze a signalé en outre celle de la phorone.

Mentionnons enfin parmi les ferments de la glycérine le *bacillus amylobacter* de

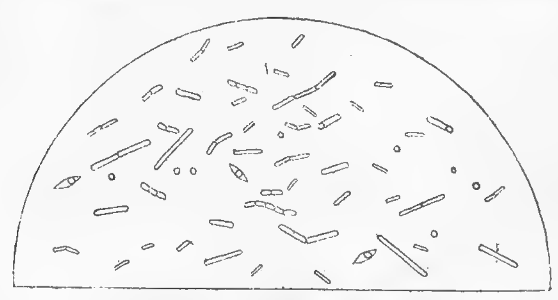


Fig. 22. — Bacillus amylobacter.

M. Van Thieghem, qui produit de l'acide butyrique aux dépens de la glycérine. — Ce bacillus n'est autre, comme on sait, que le vibrion butyrique de M. Pasteur.

M. Fitz, continuant ses recherches, vient d'annoncer, en outre, que certains schy-

zophytes peuvent attaquer la glycérine, l'érythrite, la quercite, etc., en vivant à l'état d'aérobie.

Il y a plus, l'oxygène en excès, ou l'élévation de température, atténuent de plus en plus son action, ainsi qu'il en est pour l'atténuation des virus, découverte par M. Pasteur.

## CHLORE, BROME, IODE

L'action des halogènes sur la glycérine est peu connue, à cause de la complexité des produits qui prennent naissance.

On peut cependant mentionner la formation de l'*acide glycérique*, quand on fait agir le chlore sur une solution aqueuse de glycérine (MM. Hlasiwetz et Habermann).

Le brome se comporte de la même manière. — Quand on supprime l'eau, il se forme un peu de tribromhydrine et d'acroléine, avec divers produits peu étudiés (M. Barth). L'iode ne paraît pas attaquer sensiblement la glycérine.

## MÉTAUX

Les métaux alcalins se combinent avec la glycérine en se substituant à l'hydrogène, qui se dégage

$$C^6H^8O^6 + Na = C^6H^7NaO^6 + H.$$

En qualité d'alcool trivalent, la glycérine doit fournir trois alcoolates de ce genre $C^6H^7NaO^6$, $C^6H^6Na^2O^6$ et $C^6H^5Na^3O^6$.

On en connaît déja deux, les *glycérinates* ou *glycérylates* monosodique et disodique.

La méthode la plus commode pour les préparer consiste à traiter la glycérine par une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Ce sont des composés cristallins, hygroscopiques (MM. Loebitsch et Looss).

Les glycérylates de baryum et de calcium $C^6H^6Ba^2O^6$, $C^6H^6Ca^2O^6$, ont été, tout dernièrement, étudiés par M. Destrem qui les obtient en chauffant la glycérine avec la baryte ou la chaux anhydre.

Ce sont des corps blancs, cristallins, déliquescents.

Les glycérylates de plomb ont été décrits par M. Morawski. Ils sont amorphes et leur composition n'est pas encore établie d'une manière définitive.

On voit, par les exemples précédents, que les glycérylates ou glycérinates s'obtiennent soit au moyen des métaux alcalins, soit au moyen des alcalis eux-mêmes.

Les alcalis en effet se dissolvent rapidement dans la glycérine, et, si la plupart de ces combinaisons peuvent être précipitées par l'alcool absolu, il en est en revanche qui jouissent de solubilités bien marquées.

C'est ainsi que la glycérine entrave la précipitation de certains oxydes métalliques par la potasse, et peut même l'empêcher totalement dans les solutions aqueuses.

Si l'on vient à chauffer les alcalis en présence de la glycérine, la molécule ne tarde pas à se scinder, en donnant naissance à des acides qui restent combinés à l'alcali.

Le type de ce genre de réactions est la décomposition de la glycérine vers 200° en présence de l'hydrate de potasse (MM. Dumas et Stas) :

$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine}} + \underbrace{2KHO^2}_{\text{Potasse}} = \underbrace{C^2HKO^4}_{\text{Formiate}} + \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate}} + H^2O^2 + H^2$$

M. Herter, qui a repris l'étude de cette réaction, signale en outre la présence d'une petite quantité d'acide butyrique et même d'acide lactique.

Quand on chauffe la glycérine avec de l'hydrate de soude on obtient du propylglycol (M. Belohonbek) et en outre de petites quantités d'alcool méthylique, d'alcool éthylique et d'alcool propylique normal.

Distillée sur de la poudre de zinc, la glycérine fournit du propylène mélangé d'hydrogène (MM. Claus et Kerstein).

Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, dans une atmosphère d'ammoniaque, elle a donné à M. Étard une base ayant pour formule $C^{12}H^{10}Az^2$.

Distillée sur du chlorure de calcium, elle se change en phénol, et en un composé condensé représenté par $C^{12}H^{10}O^6$ (M. Zotta).

Avec l'hydrate de chloral, par distillation, elle a fourni de l'acide chlorhydrique, de l'acide formique, du chloroforme et de l'éther allylformique (Byasson). Chauffée avec un mélange d'aniline et de nitrobenzine, elle donne naissance à la quinoléine (Skraup, Kœnigs). Avec l'orthonitrophénol et l'orthoamidophénol, en présence de l'acide sulfurique, M. Skraup est arrivé aux oxyquinoléines, etc.

### ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE

Avant d'aborder l'étude des combinaisons de la glycérine avec les acides, nous allons envisager d'une façon spéciale l'action de l'acide oxalique sur cet alcool, attendu qu'elle constitue un cas tout à fait à part.

Les produits qui en résultent, en effet, sont remarquables par leur instabilité, ou, pour mieux dire, par les dédoublements que subissent sous l'influence de la chaleur soit l'acide oxalique, soit la glycérine elle-même.

Ces dédoublements servent actuellement de base à la préparation de l'acide formique, d'une part, et, de l'autre, à celle de l'alcool allylique et des composés du groupe allylique.

Le point de départ se rencontre dans les travaux de M. Berthelot, qui a montré qu'en soumettant à la chaleur du bain-marie un mélange d'acide oxalique et de glycérine, on voit d'abord se dégager en abondance de l'acide carbonique. Quand ce dégagement vient à se ralentir, on élève la température et l'on distille lentement. On recueille ainsi de l'acide formique jusque vers 190°. En même temps il se dégage d el'oxyde de carbone.

Chauffe-t-on davantage encore, il passe de l'alcool allylique mêlé d'éther allylformique.

La préparation de l'alcool allylique par ce procédé, modifié par MM. Tollens et Henninger, a été décrite à propos de cet alcool (voy. p. 140).

D'autre part, la première phase de l'opération n'est autre chose que la préparation adoptée généralement pour l'acide formique (voy. Acide formique).

Nous n'entrons pas dans le détail de ces opérations, mais il convient d'examiner ici le mécanisme de cette double réaction.

Au contact de la glycérine, à la température de 90° à 100°, l'acide oxalique se dédouble en acide carbonique et acide formique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4$$

L'acide carbonique se dégage même au-dessous de 100 degrés, après quoi l'acide formique distille à une température supérieure. C'est la première phase de l'opération. Jusqu'ici nous ne faisons pas intervenir la glycérine. Elle intervient cependant, d'après M. Lorin, qui a repris l'étude de cette réaction et l'a étendue depuis aux autres alcools polyatomiques.

Suivant cet auteur, l'acide formique formé aux dépens de l'acide oxalique, peut-être déjà engagé lui-même dans une oxaline glycérique, tend à se combiner à la glycérine pour donner un éther monoformique de cet alcool, ou monoformine, dont l'eau, provenant de la réaction, détermine ultérieurement la décomposition en acide formique libre et glycérine.

Et les mêmes phénomènes se reproduisent tant qu'il y a de l'acide oxalique inattaqué.

On voit que cette manière d'interpréter les faits se rapproche de la théorie de Wiliamson pour l'éthérification de l'alcool. On aurait donc successivement :

$$\underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^3}_{\text{Glycérine}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique}} = C^2O^4 + \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^2(C^2H^2O^4)}_{\text{Monoformine}} + H^2O^2$$

et secondairement :

$$\underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^2(C^2H^2O^4)}_{\text{Monoformine}} + H^2O^2 = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique}} + \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^3}_{\text{Glycérine}}$$

Au delà de 100 degrés, l'eau distille d'abord avec de l'acide formique; mais, comme ce dernier reste en contact avec la glycérine, on conçoit qu'il se forme une quantité notable de monoformine, surtout si l'on n'intervient pas par addition d'eau.

Cette formine, à son tour, se décompose sous l'influence de la chaleur, et à partir de 135° elle dégage de l'oxyde de carbone (Lorin).

Vers 190°, une nouvelle phase se prononce. Le dégagement d'oxyde de carbone cesse presque complètement, mais bientôt il se forme à nouveau de l'acide carbonique aux dépens de l'acide formique, l'hydrogène se fixant sur le résidu glycérique, qui subit en même temps une déshydratation énergique, d'où résulte l'alcool allylique.

$$C^6H^2(H^2O^2)^3 + H^2 - 2(H^2O^2) = \underbrace{C^6H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool allylique}}.$$

D'après M. Van Romburgh, cette décomposition aurait lieu surtout sur la diformine $C^6H^2(H^2O^2)(C^2H^2O^4)^2$, qui existe dans les résidus de préparation de l'alcool allylique, et qui donne de l'acide carbonique, de l'eau et de l'éther allylformique comme produits principaux, sous l'influence de la chaleur.

## COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES

### GÉNÉRALITÉS

Nous allons maintenant étudier rapidement les principaux éthers formés par la glycérine avec les acides ; mais il est urgent, au préalable, d'ordonner ce sujet, un peu compliqué dans son ensemble, en raison de la fonction trialcoolique de la glycérine, en citant quelques exemples.

I. Prenons d'abord un *acide monobasique*.

1. Une première série d'éthers s'obtient en faisant réagir, molécule à molécule, l'acide sur la glycérine, avec élimination de $H^2O^2$.

$$C^6H^8O^6 + HCl - (H^2O^2) = \underbrace{C^6H^7ClO^4}_{\text{Monochlorhydrine}} = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl)$$

$$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = \underbrace{C^{10}H^{10}O^8}_{\text{Monoacétine}} = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$$

L'alcool trivalent ou triatomique n'a encore mis en jeu qu'une seule de ses trois atomicités fonctionnelles, les éthers sont *monoacides*.

2. Au lieu d'une molécule d'acide monobasique, prenons-en deux, et mettons-les en présence d'une molécule de glycérine. Il y a séparation de $2(H^2O^2)$ et nous avons une nouvelle série d'*éthers diacides*, la glycérine faisant ici fonction d'alcool diatomique, ou plutôt intervenant par deux valences sur trois.

$$C^6H^8O^6 + 2(HCl) - 2(H^2O^2) = \underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{Dichlorhydrine}} = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl)$$

$$C^6H^8O^6 + 2(C^4H^4O^4) - 2(H^2O^2) = \underbrace{C^{14}H^{12}O^{10}}_{\text{Diacétine}} = C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$$

Mais, au lieu de deux molécules d'un même acide monobasique, on peut prendre deux acides différents.

$$C^6H^8O^6 + HCl + C^4H^4O^4 - (H^2O^2) = \underbrace{C^{10}H^9ClO^6}_{\text{Acétochlorhydrine}} = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^4H^4O^4)$$

3. Enfin, une troisième série d'éthers s'obtient au moyen de trois molécules d'acide monobasique réagissant sur une molécule de glycérine avec élimination de $3(H^2O^2)$. Les trois molécules acides, évidemment, peuvent être identiques ou différentes.

$$C^6H^8O^6 + 3(Hcl) - 3(H^2O^2) = \underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{Trichlorhydrine}} = C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl)$$

$$C^6H^8O^6 + 3(C^4H^4O^4) - 3(H^2O^2) = \underbrace{C^{18}H^{14}O^{12}}_{\text{Triacétine}} = C^6H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$$

$$C^6H^8O^6 + HCl + HBr + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^6H^2(HCl)(HBr)(C^4H^4O^4)}_{\text{Acétochlorhydrobromhydrine}}$$

Ces éthers de la glycérine, neutres et triacides, sont remarquables en ce que la plupart des corps gras naturels appartiennent à cette catégorie.

Les trois atomicités alcooliques de la glycérine entrent en jeu à la fois, aussi les éthers de ce genre sont-ils à fonction unique, tandis que les deux séries précédentes sont formées d'éthers conservant une ou deux valences alcooliques de la glycérine et par conséquent alcools monoatomiques ou diatomiques en même temps qu'éthers.

4. Ce n'est pas tout encore, car avec les acides monobasiques on peut avoir des composés de types différents. Supposons en effet que dans la réaction de la glycérine et de l'acide chlorhydrique il y ait élimination de deux fois $(H^2O^2)$ au lieu d'une seule :

$$C^8H^8O^6 + HCl - 2H^2O^2 = \underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Epichlorhydrine}} = C^6H^2(-)(H^2O^2)(HCl)$$

C'est l'*épichlorhydrine,* type nouveau que l'on peut aussi rattacher au glycide (Voyez p. 268).

De même, avec deux molécules d'acide chlorhydrique et séparation de $3(H^2O^2)$, on a l'*épidichlorhydrine*

$$C^6H^8O^6 + 2(HCl) - 3(H^2O^2) = \underbrace{C^6H^4Cl^2}_{\text{Épidichlorhydrine}} = C^6H^2(-)(HCl)(HCl)$$

Tous ces glycérides sont formés aux dépens d'une seule molécule de glycérine, mais s'il y a plusieurs molécules glycériques qui contribuent à la réaction, on arrive à des corps complexes, engendrés par la combinaison des monoglycérides fonctionnant comme alcools, avec un ou plusieurs équivalents de glycérine.

Ces corps ont reçu le nom de *polyglycérides.*

## II. *Acides polybasiques.*

1. Les types de formules des combinaisons de la glycérine avec les acides polybasiques se déduisent de ce qui précède.

Si nous prenons un acide bibasique, qui représente deux molécules d'acide monobasique indissolublement unies, il fournira des éthers neutres analogues aux éthers des acides monobasiques, à la condition que l'on prenne deux molécules de glycérine au lieu d'une seule.

Soit l'acide succinique $C^8H^6O^8$, on aura :

$$2(C^6H^8O^6 + C^8H^6O^8 - 2(H^2O^2) = \left.\begin{matrix}C^6H^2\\C^6H^2\end{matrix}\right\}(C^8H^6O^8)(2H^2O^2)2(H^2O^2)$$

$$2(C^6H^8O^6) + 2C^8H^6O^8 - 4(H^2O^2) = \left.\begin{matrix}C^6H^2\\C^6H^2\end{matrix}\right\}(C^8H^6O^8)(C^8H^6O^8)(2H^2O^2)$$

$$2(C^6H^8O^6) + 3C^8H^6O^8 - 6(H^2O^2) = \left.\begin{matrix}C^6H^2\\C^6H^2\end{matrix}\right\}(C^8H^6O^8)(C^8H^6O^8)(C^8H^6O^8)$$

Tous ces éthers sont *neutres*, et il est bien entendu qu'une molécule d'acide bibasique, ou deux molécules d'acide monobasique peuvent se substituer à une molécule d'acide succinique.

Ainsi la *dibutyrosulfurine* a pour formule:

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^2(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4) \\ C^6H^2(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4) \end{array}\right\} S^2H^2O^8, \text{ etc., etc.}$$

2. Au lieu de deux molécules de glycérine, si l'on en prend une seule, on pourra obtenir des éthers acides ou neutres suivant le nombre de molécules d'eau remplacées par l'acide.

Une molécule d'acide bibasique, se substituant à $H^2O^2$, donne un éther qui est à la fois acide monobasique et alcool diatomique, tel est l'*acide glycérisulfurique :*

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$$

Au lieu d'acide sulfurique prend-on l'acide tartrique, on aura les acides glycériditartrique, glycéritritartrique, suivant le nombre des molécules tartriques fixées sur la glycérine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(C^8H^6O^{12})(C^8H^6O^{12}) = \text{acide glycériditartrique, bibasique.}$$
$$C^6H^2(C^8H^6O^{12})(C^8H^6O^{12})(C^8H^5O^{12}) = \text{acide glycéritritartrique, tribasique.}$$

En outre, la fonction d'alcool diatomique de chaque molécule tartrique se retrouve dans le composé résultant.

3. Enfin, les acides tribasiques, quadribasiques, et ainsi de suite, donnent naissance à des glycérides dont les types et formules sont faciles à déduire de la notion des composants, comme pour l'acide phosphoglycérique, qui est bibasique, etc.

La complexité augmente, théoriquement, d'une manière indéfinie.

## ÉTHERIFICATION DE LA GLYCÉRINE

Les travaux de M. Berthelot ont montré que la formation des éthers de la glycérine s'effectue comme celle de l'alcool ordinaire, en tenant compte de la trivalence de l'alcool polyatomique caractérisé par lui, ainsi que cela resulte des généralités énoncées plus haut.

Un acide monobasique, en présence d'un excès de glycérine, donne surtout un composé de la première série, c'est-à-dire un éther monoacide. La réaction est lente à froid, plus rapide à 100°, et atteint son maximun de vitesse vers 200°.

Pour avoir les éthers triacides ou saturés, il faut un grand excès d'acide à la température de 200°. On opère en vase clos, ordinairement en tubes scellés à la lampe, en réitérant au besoin le traitement.

Certains éthers, notamment ceux des hydracides, se préparent à une température plus basse, à cause de la facilité avec laquelle il se forme des polyglycérides. On préfère éviter de réitérer l'opération en recourant aux chlorures ou bromures acides, chlorures de phosphore, de soufre, etc.).

$$C^6H^8O^6 + \underbrace{2(PCl^6)}_{\text{Perchlorure de phosphore}} = \underbrace{C^5H^6Cl^2O^2}_{\text{Dichlorhydrine}} + \underbrace{2(PCl^3O^2)}_{\text{Oxychlorure de phosphore}} + 2(HCl)$$

Les acides minéraux (sulfurique, chlorhydrique) ne peuvent pas s'employer ici comme agents auxiliaires pour l'éthérification des acides organiques, attendu qu'ils se combinent à la glycérine, de sorte qu'on obtient un éther mixte.

C'est ainsi qu'un mélange de glycérine et d'acide butyrique, traité par l'acide chlorhydrique, fournit la butyrochlorhydrine. Remplace-t-on l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, on obtient la dibutyrosulfurine (M. Berthelot).

C'est aussi la raison pour laquelle, avec les chlorures d'acides organiques, comme le chlorure acétique, on obtient toujours des éthers à acides différents :

$$C^6H^8O^6 + \underbrace{2(C^4H^3ClO^2)}_{\text{Chlorure acétique}} = \underbrace{C^6H^2(HCl)(HCl)(C^4H^4O^4)}_{\text{Acétodichlorhydrine}} + C^4H^4O^4 + H^2O^2$$

Un autre mode de production des éthers, et intéressant, bien que d'application assez restreinte, c'est la double décomposition qui peut s'établir entre la glycérine et un éther, l'éther benzoïque de l'alcool ordinaire par exemple :

$$C^6H^8O^6 + C^4H^4(C^{14}H^6O^4) = \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Benzoycine}} + C^4H^6O^2$$

Il se forme de la benzoycine et de l'alcool, mais il s'établit un équilibre entre la quantité de l'alcool et celle de la benzoycine, et la réaction ne va pas jusqu'au bout, puisque l'alcool en excès détruirait la benzoycine.

## DÉCOMPOSITION DES GLYCÉRIDES

De tous les modes de décomposition des glycérides, le plus important sans contredit est celui que l'on désigne sous le nom de *saponification*. Dans ce cas, le dédoublement a lieu en acide et glycérine, avec fixation d'eau. Il va sans dire que le mot est pris ici au sens chimique, qu'il ne faut pas confondre avec la signification restreinte qu'on lui applique dans l'industrie.

*Saponification.* — Elle peut s'effectuer par l'eau pure.

Dès 100° la réaction commence ; à 250° elle est complète.

Exemple : la stéarine naturelle :

$$C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^3 + 3(H^2O^2) = C^6H^2(H^2O^2)^3 + 3(C^{36}H^{36}O^4).$$

On la provoque, le plus habituellement, au moyen des alcalis, ou des carbonates alcalins, ou même de certains oxydes métalliques, toujours en présence de l'eau.

Telle est l'opération industrielle de la saponification, qui s'effectue généralement à l'ébullition.

Le sel formé par l'acide et l'alcali ou l'oxyde métallique, portent, suivant les cas, le nom de *savon* ou d'*emplâtre* suivant qu'il est soluble ou insoluble.

Avec les alcalis (potasse et soude) la saponification est précédée par l'*empâtage*, ou mélange intime, entre les corps réagissants. Cette sorte d'émulsion est nécessaire pour provoquer le contact sans lequel la réaction n'est pas possible. Ces détails seront développés ailleurs, en parlant des savons proprement dits.

. . . . . . . . . . . . .

Nous avons indiqué déjà, à propos de la fabrication de la glycérine, la modifica-

tion proposée par M. de Milly, qui permet de réduire à 2 1/2 pour 100 la quantité de chaux, en saponifiant à + 172° en présence de l'eau.

On a conseillé également de substituer les acides minéraux aux alcalis pour la décomposition des glycérides.

On sait que l'acide sulfurique concentré s'unit immédiatement aux huiles et qu'en décomposant à chaud par l'eau le produit formé on obtient les acides gras à l'état de liberté, c'est ce que M. Frémy a nommé la *saponification sulfurique.*

L'alcool peut aussi déterminer la séparation partielle des corps gras en leurs éléments ; mais la réaction est limitée par un phénomène inverse (M. Berthelot). Si l'on fait intervenir, en même temps que l'alcool, un acide, comme l'acide chlorhydrique (M. Rochleder), ou un alcali en petite quantité (M. Bouis), la réaction est notablement facilitée.

L'équation suivante traduit ce qui se passe avec l'alcool et une petite quantité de potasse, en agissant sur la stéarine :

$$C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^3 + 2\underbrace{[C^4H^4(H^2O^2)]}_{\text{Alcool.}} + KHO^2 = C^{36}H^{35}KO^4 + 2C^4H^4(C^{36}H^{36}O^4) + C^6H^2(H^2O^2)^3$$

On sait, en outre, que certains ferments, en présence de l'air humide, provoquent aussi la décomposition des corps gras, en produisant des acides gras et de la glycérine. C'est ainsi qu'il en est quand les graines, beurres, huiles, suifs viennent à *rancir.*

Quelques liquides physiologiques, tels que le suc pancréatique, effectuent avec rapidité cette séparation (Cl. Bernard).

L'action de l'ammoniaque est plus complexe, elle doit être envisagée à part. Les corps gras neutres, en effet, sous l'influence de cet agent, sont partiellement saponifiés, partiellement transformés en amides, ainsi du reste que la théorie le faisait prévoir, quand on se reporte à l'action de l'ammoniaque sur les éthers.

Avec la benzoycine on a

$$\underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^2(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Benzoycine.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{14}H^7AzO^2}_{\text{Benzamide.}} + \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^3}_{\text{Glycérine.}}$$

## CHALEUR

La plupart des glycérides, soumis en petite quantité à l'action rapide de la chaleur, peuvent se volatiliser dans le vide sans s'altérer sensiblement, mais il n'y a guère que les éthers haloïdes et quelques acétines qui soient réellement distillables.

Les autres corps gras, quand on les chauffe à la pression normale, se décomposent dès que l'on atteint ou dépasse 300°.

Il y a production d'acides gras, et ceux d'entre eux qui sont volatils se dégagent. En même temps il se forme de l'acroléine, aux dépens de la molécule glycérique et divers produits empyreumatiques.

Dans les cas où l'action de la chaleur s'accompagne de la présence des alcalis, la réaction commence dès la température de 200° environ.

Si l'alcali est hydraté, on obtient le sel de potasse correspondant à l'acide du corps gras, mêlé de formiate et d'acétate provenant de la destruction de la glycérine, conformément aux observations de MM. Dumas et Stas.

Si l'alcali est anhydre, il y a encore séparation de l'acide à l'état de sel, et la molécule glycérique se retrouve sous forme d'acroléine $C^6H^4O^2$, ou subit une désagrégation totale.

Passons maintenant à l'étude individuelle des principaux éthers.

### I. ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE FORMÉS AU MOYEN DES ACIDES MINÉRAUX

## Chlorhydrines.

### Monochlorhydrine.

$$C^6H^7ClO^4 \text{ ou } C^6H^2(H^2O^2)^2(HCl).$$

**Préparation.** — M. Berthelot, qui l'a découverte, la prépare en saturant de gaz chlorhydrique la glycérine légèrement chauffée. On place au bain-marie pendant trente-six heures, après quoi en sature par le carbonate de potasse et l'on agite avec de l'éther qui s'empare de la chlorhydrine. On chasse l'éther et on distille en recueillant ce qui passe de 215° à 240°. On rectifie à 227°.

La présence d'une petite quantité d'eau ne nuit pas à la réussite de la préparation, elle facilite au contraire la dissolution de l'acide chlorhydrique, et, après avoir chassé à 100° l'excès d'acide chlorhydrique, on peut soumettre le résidu à la distillation fractionnée dans le vide et recueillir le produit à point fixe (M. Hanriot).

**Propriétés.** — La monochlorydrine est un liquide huileux, d'une odeur fraîche et éthérée. Sa saveur est sucrée d'abord, puis devient piquante.

Elle bout à + 227°.

Sa densité est de 1,31.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — Nous mentionnerons seulement celle de l'ammoniaque qui donne de la *glycérammine* (MM. Berthelot et de Luca) :

$$C^6H^7ClO^4 + AzH^3 = \underbrace{C^6H^9AzO^4HCl}_{\text{Chlorhydrate de glycérammine.}}$$

et la réduction par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau qui fournit du *propylglycol* (M. Lourenço).

Disons enfin que, d'après certains expérimentateurs, il y aurait deux monochlorydrines isomères. L'une s'obtiendrait en traitant par l'eau l'épichlorhydrine ; ce serait la chlorydrine ordinaire correspondant au propylglycol de M. Wurtz ; l'autre, signalée d'abord par M. Henry qui la prépare au moyen de l'alcool allylique et de l'acide hypochloreux, aurait été retrouvée par M. Hanriot dans la préparation ordinaire, qui fournit, d'après lui, un mélange de deux isomères, que l'on parvient à séparer en fractionnant le produit distillé dans le vide.

## Dichlorhydrine.

$C^6H^6Cl^2O^2$ ou $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl)$

La découverte est due à M. Berthelot.

**Préparation.** — On l'obtient en traitant la glycérine par le perchlorure de phosphore, ou mieux en saturant d'acide chlorhydrique un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. Vers la fin, on chauffe quelque temps, puis on distille; ce qui passe entre 160° et 180° est de la dichlorhydrine presque pure. On agite ce produit avec une solution alcaline, on dessèche sur le chlorure de calcium et on rectifie à 178°.

Un autre procédé avantageux est celui de M. Carius ; il consiste à traiter à chaud la glycérine par le chlorure de soufre.

Plusieurs chimistes admettent l'existence de deux dichlorhydrines isomères, la seconde serait celle qu'on obtient à partir de l'alcool allylique traité par le chlore (Tollens) ou de l'éther allylchlorhydrique soumis à l'action de l'acide hypochloreux (M. Von Gegerfeldt, M. Henry).

**Propriétés.** — La dichlorhydrine est un liquide sirupeux soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau.

Sa densité est de 1,37.

La potasse agit sur la dichlorhydrine en donnant d'abord de l'épichlorhydrine puis de la glycérine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl)KHO^2) = \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(-)}_{\text{Épichlorhydrine.}} + KCl + H^2O^2$$

L'amalgame de sodium la transforme en *alcool isopropylique*.

## Trichlorhydrine.

$C^6H^5Cl^3$ ou $C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl)$

Elle a été découverte et étudiée par M. Berthelot.

**Préparation.** — On l'obtient en chauffant la dichlorhydrine avec du perchlorure de phosphore. Le produit distillé est ensuite agité avec de l'eau pure d'abord, puis avec une solution alcaline faible. On dessèche sur du chlorure de calcium et on rectifie vers 155° (M. Berthelot).

$$C^6H^6ClO^2 + PCl^5 = C^6H^5Cl^3 + PCl^3O^2 + HCl$$

Elle se forme également, en proportion variable, dans la réaction du chlore sur le chlorure de propylène (MM. Friedel et Silva), où on la rencontre mêlée à d'autres composés isomères.

**Propriétés.** — La trichlorhydrine est liquide, stable, neutre au tournesol. Son odeur est semblable à celle du chloroforme.

Elle bout à 155°-158°.

Densité à 15° : 1,417.

**Réactions.** — La trichlorhydrine chauffée à 160°-170° pendant trente à quarante heures, en présence de l'eau, régénère la glycérine et l'acide chlorhydrique.

Par distillation en présence de la potasse, elle donne de l'épidichlorhydrine.

$$C^6H^2(HCl)^3 + KHO^2 = \underbrace{C^6H^2(HCl)(HCl)(-)}_{\text{Épidichlorhydrine.}} + KCl + H^2O^2$$

En présence de l'alcoolate de soude on obtient de la *triéthyline*

$$C^6H^2(HCl)^3 + 3(C^4H^5NaO^2) = \underbrace{C^6H^2(C^4H^6O^2)^3}_{\text{Triéthyline.}} + 3\,NaCl$$

Traitée par le cyanure de potassium elle fournit de la *tricyanhydrine* $C^6H^2(C^2HAz)^3$ comme l'a fait voir M. Maxwel Simpson.

Mais ce n'est pas un véritable éther, c'est un nitrile, que les alcalis décomposent en donnant naissance à un acide tribasique, l'*acide carballylique* $C^6H^2(C^2H^2O^4)^3$.

La trichlorhydrine traitée à 280° par l'acide iodhydrique se transforme en *hydrure de propylène* $C^6H^8$

$$C^6H^5Cl^3 + 3\,H^2 = C^6H^8 + 3\,(HCl)$$

En réduisant au moyen de l'iodure de potassium, du cuivre et de l'eau on s'arrête au *propylène*

$$C^6H^5Cl^3 + 2H^3 = C^6H^6 + 3(HCl)$$

En traitant par le sodium, tout le chlore est enlevé et on arrive au *diallyle*

$$2(C^6H^5Cl^3) + 3Na^2 = \underbrace{C^{12}H^{10}}_{\text{Diallyle.}} + 6(NaCl)$$

## Bromhydrines.

L'histoire des dérivés bromhydriques de la glycérine est calquée sur celle des dérivés chlorhydriques.

Ils ont été étudiés par MM. Berthelot et de Luca. Nous reproduisons seulement les formules avec les principales constantes physiques.

### Monobromhydrine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HBr)$$

Liquide neutre, distillant dans le vide vers 180°.

## Dibromhydrine.

$C^6H^2(H^2O^2)(HBr)(HBr)$

Liquide neutre, bouillant à 219°.
Densité à 18° : 2,11
Plusieurs auteurs admettent l'existence de deux monobromhydrines et de deux dibromhydrines isomères.

## Tribromhydrine.

$C^6H^2(HBr)^3$

Liquide pesant, altérable par l'eau, bouillant vers 175°-180°.
M. Wurtz a décrit un composé répondant à la même formule, qu'il prépare en attaquant par le brome l'éther allyliodhydrique. Ce corps lui a permis, comme on sait, de reproduire artificiellement la glycérine. C'est un composé cristallisable, fusible à 17°-18°, bouillant à + 218°.
Pour certains auteurs c'est l'isotribromhydrine, pour les autres c'est la tribromhydrine véritable.

---

Il existe encore des *iodhydrines*, et des glycérides chlorhydro, bromhydro iodhydriques.
La théorie prévoit l'existence d'un grand nombre de composés de ce genre, mais leur étude détaillée ne saurait trouver place ici.

Quant aux *cyanhydrines*, la plus importante a été signalée à propos de la trichlorhydrine.

## Sulfhydrines.

La glycérine fournit également plusieurs dérivés sulfhydriques. On les prépare au moyen des chlorhydrines que l'on décompose par les sulfures ou sulfhydrates alcalins.

**Monosulfhydrine** $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2S^2)$.

**Disulfhydrine** $C^6H^2(H^2O^2)(H^2S^2)(H^2S^2)$.

**Trisulfhydrine** $C^6H^2(H^2S^2)(H^2S^2)(H^2S^2)$.

Ce sont des composés visqueux, peu solubles dans l'eau, un peu plus dans l'alcool.
Ils se combinent aux oxydes métalliques à la manière des mercaptans.

## Trinitrine.

$$C^6H^2(AzHO^6)(AzHO^6)(AzHO^6)$$

Syn. : *Nitroglycérine.*

C'est le plus anciennement connu, et le plus important des éthers nitriques de la glycérine.

Découverte par M. Sobrero, elle a été successivement étudiée par MM. Wiliamson, Nobel, Berthelot, et, dernièrement, par MM. Sarrau, Roux et Vieille.

**Préparation.** — On la prépare aujourd'hui par le procédé de MM. Boutmy et Faucher, qui consiste à mélanger, d'une part la glycérine avec trois parties d'acide sulfurique concentré, d'autre part une partie d'acide nitrique fumant et une partie d'acide sulfurique.

Les deux liquides s'échauffent : on les laisse refroidir, puis on les mélange et on abandonne les choses à elles-mêmes pendant quelques heures.

La nitroglycérine se sépare au fond du vase, on décante et on lave.

La formation de la nitroglycérine,

$$C^6H^8O^6 + 3(AzHO^6) - 3H^2O^2 = C^6H^2(AzHO^6)^3$$

dégage + 14,1 calories (M. Berthelot).

**Propriétés.** — C'est un corps huileux, d'une odeur éthérée faible mais provoquant la céphalalgie. C'est un toxique.

Densité 1,60.

La nitroglycérine cristallise vers 0° et fond aux environs de 8°. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle est très lentement décomposée à froid par l'eau et même par la potasse. A chaud elle est facilement décomposée par les alcalis.

Jusqu'ici, donc, on voit la nitroglycérine se comporter comme un composé stable. Mais si, par l'action de la chaleur, ou sous l'influence d'un choc, on met en jeu ses propriétés explosives, la nitroglycérine apparaît comme l'agent le plus puissant au point de vue de la détonation.

C'est elle, en effet, de tous les corps actuellement connus, dont l'explosion produit le plus grand volume gazeux. Un volume de nitroglycérine fournit de 1100 à 1200 volumes de produits gazeux (ramenés à 0° et à 760 millimètres de pression) et le développement calorifique est de 1600 petites calories par chaque gramme de nitroglycérine (MM. Sarrau et Vieille).

Aussi, comme poudre de mine, son emploi est-il des plus précieux. Cet agent produit des effets de dislocation extraordinaires, il peut s'introduire facilement dans les crevasses de rochers, grâce à son état liquide. Enfin sous l'eau, même sans bourage, il produit encore des effets extrêmement puissants.

Malheureusement le moindre choc provoque l'explosion, aussi des accidents terribles et répétés ont montré tout le danger qu'il y a quand on veut employer ou transporter ce corps à l'état pur.

L'industrie, qui utilise les propriétés de la nitroglycérine, atténue cette sensibilité aux chocs en faisant absorber la nitroglycérine par différents corps poreux. On obtient ainsi le produit bien connu sous le nom de *dynamite*. Il est pulvérulent, et contient environ les deux tiers de son poids de nitroglycérine.

Pour provoquer la détonation de la dynamite il ne suffit pas d'un choc léger comme pour la glycérine nitrique (la chute à terre d'une tourie suffit parfois pour produire l'explosion), il faut l'action, relativement puissante, d'une forte amorce au fulminate de mercure.

## Acide glycérisulfurique.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$$

Syn. : *Acide sulfoglycérique.*

C'est le composé découvert par Pelouze; il ne contient, par molécule glycérique, qu'une seule molécule d'acide sulfurique, mais la substitution peut aller plus loin et les acides *glycéridisulfurique* et *glycéritrisulfurique*, $C^6H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)^2$ et $C^6H^2(S^2H^2O^8)^3$, existent aussi. Ils diffèrent de l'acide de Pelouze, qui est monobasique en ce qu'ils sont le second bibasique, le troisième tribasique conformément aux déductions de la théorie.

Les glycérisulfates de chaux et de baryte sont solubles. Les glycérisulfates et l'acide glycérisulfurique sont facilement décomposés par les alcalis en donnant de la glycérine et un sulfate.

---

Avec l'acide sulfureux, on connaît trois combinaisons qui gardent le parallélisme avec les composés sulfuriques :

1. **Acide glycérisulfureux** $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(S^2H^2O^6)$. — M. Carius.

2. **Acide glycéridisulfureux** $C^6H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^6)(S^2H^2O^6)$. — M. Schœuffelin.

3. **Acide glycéritrisulfureux** $C^6H^2(S^2H^2O^6)(S^2H^2O^6)(S^2H^2O^6)$.

Ces acides sont mono, bi ou tribasiques, suivant le nombre de molécules d'acide sulfureux engagées dans la combinaison.

## Acide glycériphosphorique.

$$C^6H^2(H^2O^2)^2(PH^2O^8).$$

Syn. : *Acide phosphoglycérique.*

Cet acide bibasique a été découvert par Pelouze. On le prépare en mélangeant

la glycérine avec de l'acide phosphorique anhydre, ou du moins vitreux. Un dégagement considérable de chaleur accompagne la réaction.

On étend d'eau, puis on sature par le carbonate de baryte, et finalement par de l'eau de baryte. On filtre. La liqueur contient la glycérine et le glycériphosphate de baryte que l'on précipite par l'alcool.

On redissout dans l'eau et on décompose par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique qui met en liberté l'acide glycériphosphorique.

Les sels alcalino-terreux de cet acide sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

L'intérêt qui s'attache à ce composé provient de sa présence, comme élément constitutif, dans la substance nerveuse, et aussi dans le jaune d'œuf, notamment dans la lécithine (Gobley), et la vitelline, ou plutôt dans les *lécithines*, car le terme est maintenant usité pour désigner un groupe de substances analogues et non plus une seule (M. Diakonow). La synthèse en a été faite par Strecker.

Ces composés jouent à la fois le rôle de corps gras, puisque par saponification on en retire de la glycérine ; le rôle d'acide puisqu'ils forment avec la potasse des combinaisons cristallisées ; le rôle de bases, puisqu'on en a obtenu les chloroplatinates.

Enfin on a pu les considérer comme des sels de la *névrine*, alcali formé synthétiquement par M. Wurtz.

La constitution de ces différentes lécithines varie suivant que l'acide oléique, l'acide margarique, ou l'acide stéarique coexistent ou se remplacent dans le produit.

La formation de l'acide distéarino-phosphoglycérique se représente par l'équation génératrice ci-dessous :

1°
$$C^6H^8O^6 + 2(C^{36}H^{36}O^4) + PH^3O^8 - 3H^2O^2 = C^{78}H^{77}PO^{16}$$
$$= \underbrace{C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(PH^3O^8)}_{\text{Acide distéarino-phosphoglycérique}}.$$

Cet acide est bibasique, puisque l'acide phosphorique n'engage dans la combinaison qu'une basicité sur trois.

En se combinant à la nevrine avec élimination d'eau, il fournit une lécithine :

2°
$$\underbrace{C^{78}H^{77}PO^{16}}_{\text{Acide distéarino-phosphoglycérique.}} + \underbrace{C^{10}H^{13}AzO^4}_{\text{Névrine.}} - (H^2O^2) = \underbrace{C^{88}H^{90}AzPO^{18}}_{\text{Lécithine.}}.$$

On voit avec évidence la complexité fonctionnelle de ce produit, qui est d'ailleurs cristallisable.

La fonction éther résulte de la seconde des équations génératrices. La fonction acide persiste, attendu que la névrine ne sature que l'une des deux basicités de l'acide destéarino-phosphoglycérique. Et comme cette névrine, qui est un alcali-alcool, entre dans la combinaison à titre d'alcool, on comprend que sa fonction alcaline puisse persister dans le composé, où elle se manifeste par la production des chloroplatinates.

On voit avec quelle facilité la théorie des fonctions multiples rend compte de la diversité des réactions d'un même corps, et dans les cas les plus compliqués.

## II. GLYCÉRIDES FORMÉS AU MOYEN DES ACIDES ORGANIQUES

### Formines.

Nous ne parlerons pas ici des éthers formiques de la glycérine, on a vu (p. 237) ce qu'on sait de plus important sur ce genre de composés.

### Acétines.

Leur découverte est due à M. Berthelot.

### Monoacétine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^4O^4).$$

Elle s'obtient en chauffant un mélange, à volumes égaux, de glycérine et d'acide acétique cristallisable, à 100°, pendant 114 heures. A la température ordinaire, il s'en forme déjà, et, au bout de six mois, la proportion en est considérable.

Pour l'isoler, on sature par le carbonate de potasse, on complète la saturation au moyen d'un fragment de potasse caustique, et on agite aussitôt avec de l'éther qui enlève l'acétine. On décolore la solution éthérée sur du noir animal, on filtre, on évapore au bain-marie et l'on termine la dessiccation dans le vide sur un bain de sable légèrement chauffé (M. Berthelot).

**Propriétés.** — Liquide neutre, à odeur légèrement éthérée.

Densité 1,20.

La monoacétine est soluble dans l'éther.

L'action de l'eau sur ce produit est assez remarquable. Cet éther forme avec un demi-volume d'eau un mélange limpide, mais qui se trouble quand la quantité d'eau devient plus grande; cependant l'acétine ne se sépare pas : elle demeure à l'état d'émulsion opaline.

Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle donne de la glycérine et de l'éther acétique.

### Diacétine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4).$$

Elle s'obtient quand on chauffe pendant quelques heures, à la température de 200° à 275°, la glycérine avec un excès d'acide acétique cristallisable.

On la purifie comme la monoacétine. On peut terminer en distillant le produit.

**Propriétés.** — Liquide neutre, incolore, de saveur piquante.

Elle est soluble dans l'éther et la benzine, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone.

Densité 1,184 à 16°,5.

Point d'ébullition 280°.

Refroidie à — 40°, elle prend une consistance demi-solide.

La diacétine se comporte avec l'eau à peu près comme la monoacétine. Avec un volume d'eau le mélange est limpide ; 2 autres volumes d'eau louchissent la liqueur, 5 volumes en font une émulsion opaline, et il faut 200 volumes pour que la solution reprenne sa transparence.

Elle devient acide au contact de l'atmosphère. L'hydrate de baryte la saponifie avec rapidité.

Certains auteurs admettent l'existence de deux monoacétines, et de deux diacétines isomères.

## Triacétine.

$$C^6H^2(C^4H^4O^4)^3.$$

Se prépare en chauffant la diacétine à 275°, avec 15 ou 20 parties d'acide acétique cristallisable.

Elle se purifie comme la monoacétine.

C'est un liquide neutre, odorant, légèrement amer.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool faible.

Densité 1,174 à 8°.

La triacétine est volatile sans résidu, et facilement saponifiable par la baryte.

On la rencontre en proportion notable dans l'huile de fusain (*Evonymus europæus*).

## Acétodichlorhydrine.

$$C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(HCl).$$

Étudiée, comme les éthers analogues, par MM. Berthelot et de Luca.

On l'obtient en faisant réagir le chlorure acétique sur la glycérine. C'est le produit principal de la réaction, on la sépare par distillation fractionnée, en rectifiant à 205°.

Liquide limpide dont l'odeur rappelle l'éther acétique.

Peu soluble dans l'eau.

## Acétochlorhydrine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(HCl).$$

C'est le produit accessoire de l'opération précédente.

Liquide neutre, volatil vers 250°.

Un composé isomère ou identique a été préparé par M. Henry par fixation de l'acide hypochloreux sur l'éther acétique de l'alcool allylique.

C'est un liquide incolore, amer, dont la densité à 9° est de 1,27. Point d'ébullition 230°.

## Diacétochlorhydrine.

$$C^6H^2(C^4H^4O^4)^2(HCl).$$

Remplace-t-on la glycérine par un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable, le chlorure acétique donnera la diacétochlorhydrine, que l'on sépare au moyen de plusieurs distillations fractionnées.

C'est un liquide neutre, volatil aux environs de 245°.

## Acétochlorhydrobromhydrine.

$$C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(HBr).$$

Si, dans la préparation de l'acétodichlorhydrine, on remplace le chlorure acétique par un mélange équimoléculaire de chlorure et de bromure acétique, le produit obtenu est l'acétochlorhydrobromhydrine.

Liquide neutre, incolore, jaunissant à la lumière.

Point d'ébullition 228°.

---

Ces formations sont importantes en ce qu'elles démontrent que la fonction alcoolique de la glycérine est bien triple de celle de l'alcool ordinaire. C'est donc un alcool trivalent dans lequel une ou deux atomicités, ou valences alcooliques, peuvent éprouver une modification semblable ou différente, la troisième subissant elle-même une réaction distincte.

C'est ainsi qu'avec trois acides seulement la glycérine donne naissance à dix-neuf éthers différents dont voici le tableau en supposant qu'on emploie uniquement les acides acétique, chlorhydrique et bromhydrique.

### Première série.

*Éthers monoacides.*

| | | |
|---|---|---|
| Monoacétine. . . . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + (C^4H^4O^4)$ | $-(H^2O^2)$. |
| Monochlorydrine. . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + (HCl)$ | $-(H^2O^2)$. |
| Monobromhydrine . . . . . . . | $C^5H^8O^6 + (HBr)$ | $-(H^2O^2)$. |

### Deuxième série.

*Éthers diacides.*

| | | |
|---|---|---|
| Diacétine . . . . . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + 2(C^4H^4O^4)$ | $-2(H^2O^2)$. |
| Dichlorhydrine. . . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + 2(HCl)$ | $-2(H^2O^2)$. |

| | | |
|---|---|---|
| Dibromhydrine. . . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + 2(HBr)$ | $-2(H^2O^2)$. |
| Acétochlorhydrine . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + (C^4H^4O^4) + (HCl)$ | $-2(H^2O^2)$. |
| Acétobromhydrine . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + (C^4H^4O^4) + (HBr)$ | $-2(H^2O^2)$. |
| Chlorhydrobromhydrine . . . | $C^6H^8O^6 + (HCl) + (HBr)$ | $-2(H^2O^2)$. |

TROISIÈME SÉRIE.

*Éthers triacides.*

| | | |
|---|---|---|
| Triacétine. . . . . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + 3(C^4H^4O^4)$ | $-3(H^2O^2)$. |
| Trichlorhydrine . . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + 3(HCl)$ | $-3(H^2O^2)$. |
| Tribromhydrine . . . . . . . . | $C^6H^8O^6 + 3(HBr)$ | $-3(H^2O^2)$. |
| Diacétochlorhydrine . . . . . | $C^6H^8O^6 + 2(C^4H^4O^4) + (HCl)$ | $-3(H^2O^2)$. |
| Acétodichlorhydrine . . . . . | $C^6H^8O^5 + 2(C^4H^4O^4) + (HCl)$ | $-2(H^2O^2)$. |
| Diacétobromhydrine . . . . . | $C^6H^8O^6 + 2(C^4H^4O^4) + (HBr)$ | $-3(H^2O^2)$. |
| Acétodibromhydrine . . . . . | $C^6H^8O^6 + (C^4H^4O^4) + 2(HBr)$ | $-3(H^2O^2)$. |
| Chlorhydrodibromhydrine . . | $C^6H^8O^6 + (HCl) + 2(HBr)$ | $-3(H^2O^2)$. |
| Bromhydrodichlorhydrine . . | $C^6H^8O^6 + (HBr) + 2(HCl)$ | $-3(H^2O^2)$. |
| Acétochlorhydrobromhydrine. | $C^6H^8O^6 + (C^4H^4O^4) + (HCl) + (HBr)$ | $-3(H^2O^2)$. |

Encore n'est-il pas ici question des isoméries possibles, ce qui conduirait à développer bien davantage ce tableau des dérivés obtenus avec trois acides seulement (M. Berthelot).

## Butyrines.

Les combinaisons de l'acide butyrique avec la glycérine répondent, terme pour terme, aux acétines.

Elles ont été préparées pour la première fois par M. Berthelot.

### Monobutyrine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^8H^8O^4)$$

S'obtient en chauffant pendant quelques heures, à 200°, l'acide butyrique avec un excès de glycérine.

On l'isole et la purifie comme la monoacétine.

Liquide neutre, odorant, de saveur légèrement amère.

Densité 1,088 à 17°.

Elle s'émulsionne facilement en présence de l'eau.

Au contact de l'air elle acquiert une réaction acide.

## Dibutyrine.

$C^6H^2(H^2O^2)(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4)$

Se prépare et se purifie comme la diacétine.

Liquide neutre, huileux, odorant.

Densité à 17°: 1,081.

Distille péniblement vers 320°.

Elle dissout son volume d'eau, se précipite avec une quantité plus grande, et s'émulsionne en présence d'un grand excès.

A l'air elle devient acide.

## Tributyrine.

$C^6H^2(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4)$

Syn. : *Butyrine ordinaire*,

Se prépare en maintenant à 240° pendant quatre heures la dibutyrine en présence de dix ou quinze parties d'acide butyrique.

On la purifie comme la monoacétine.

Liquide neutre, soluble dans l'alcool et l'éther.

Insoluble dans l'eau.

Densité à 8°: 1,056.

Elle s'acidifie promptement à l'air.

Elle est identique avec la butyrine extraite du beurre.

## Valérines.

La glycérine se combine avec l'acide valérianique en donnant des éthers monoacide, diacide et triacide. Voici les types de formules de ces corps, qui ont été préparés synthétiquement par M. Berthelot.

## Monovalérine.

$C^6H^2(C^{10}H^{10}O^4)(H^2O^2)(H^2O^2)$.

Liquide neutre, odorant.

Densité à + 16°: 1,100.

## Divalérine.

$C^6H^2(C^{10}H^{10}O^4)(C^{10}H^{10}O^4)(H^2O^2)$.

Liquide huileux, amer. — Odeur de poisson.
Densité à $+ 16^o$ : 1,059.
Se fige à $- 40^o$.

## Trivalérine.

$C^6H^2(C^{10}H^{10}O^4)(C^{10}H^{10}O^4)(C^{10}H^{10}O^4)$.

Syn. : *Valérine ordinaire.* — *Phocénine.*
Liquide neutre, faiblement odorant.
L'identité de la trivalérine avec la *Phocénine*, extraite, par M. Cheveul, de l'huile de dauphin, a été reconnue par M. Berthelot.

## Benzoycines.

M. Berthelot a fait connaître deux benzoycines.

## Monobenzoycine.

$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)$.

On la prépare comme la monoacétine.
C'est un liquide neutre, visqueux, amer, d'une odeur légèrement balsamique.
Densité à $+ 16^o5$ : 1,228.
Elle se prend en masse à la température de $- 10^o$.
L'ammoniaque la change en benzamide.

## Tribenzoycine.

$C^6H^2(C^{14}H^6O^4)^3$.

Syn. : *Benzoyçine.*
Longues aiguilles blanches, onctueuses, assez fusibles,
D'après M. Van Romburgh, qui l'a préparée au moyen de l'anhydride benzoïque et de l'épichlorhydrine, la tribenzoycine est fusible à $+ 74^o$.

## Stéarines

L'étude des stéarines et la reproduction par voie synthétique de la stéarine natu-

relle, rencontrée par M. Chevreul dans un grand nombre de corps gras, est due à M. Berthelot. On trouve là un excellent exemple, et des difficultés vaincues dans ce genre d'expériences, et des échelons successifs qu'il faut parcourir avant d'effectuer la reproduction artificielle des corps gras naturels.

## Monostéarine.

$$C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (C^{36}H^{36}O^4).$$

Quand on chauffe en tubes scellés, à 200°, pendant trente-six heures, parties égales de glycérine et d'acide stéarique, on voit, après refroidissement, une couche solide qui surnage l'excédent de la glycérine.

On introduit cette partie solide dans un ballon, on la fait fondre, on ajoute un peu d'éther et de chaux éteinte, et on porte à 100° pendant environ un quart d'heure, afin d'assurer la combinaison de l'acide stéarique libre avec la chaux. La stéarine n'est pas attaquée, et il ne reste plus qu'à l'enlever en épuisant la masse par l'éther bouillant.

La monostéarine est neutre, blanche, cristallisable, à aiguilles très petites qui se groupent en grains arrondis.

Point de fusion + 61°.

Fondue, puis refroidie, elle présente l'aspect de la cire.

Peu soluble dans l'éther froid, elle devient très soluble à chaud.

## Distéarine.

$$C^6H^2 (H^2O^2) (C^{36}H^{36}O^4) (C^{36}H^{36}O^4).$$

On l'obtient en chauffant la monostéarine avec de l'acide stéarique, ou la tristéarine avec la glycérine ; onla purifie par traitement à la chaux et à l'éther, et on la fait recristalliser plusieurs fois dans ce liquide.

Aiguilles blanches très fines.

Le point de fusion est situé à + 58°.

Le point de solidification à + 55°.

## Tristéarine.

$$C^6H^2 (C^{36}H^{36}O^4) (C^{36}H^{36}O^5) (C^{36}H^{36}O^4).$$

Syn. : *Stéarine ordinaire.*

La tristéarine artificielle s'obtient en chauffant à 270°, en tubes scellés, la monostéarine avec quinze ou vingt parties d'acide stéarique, pendant trois heures. La fusion ne suffit pas.

On purifie au moyen de la chaux et de l'éther.

Paillettes nacrées, insipides.

Point de fusion + 71°.

Point de solidification 55°.

Le produit artificiel est identique avec le produit naturel convenablement purifié.

On sait, depuis M. Chevreul, que la stéarine constitue une partie importante des corps gras les plus usuels.

Elle existe dans les suifs en quantité considérable.

Pour l'extraire du suif de mouton, on le sépare d'abord par fusion des membranes qui l'accompagnent, puis on le mélange avec son volume d'éther. A la chaleur du bain-marie le suif se dissout. On laisse refroidir, puis on exprime la masse graduellement ; finalement on soumet à la presse. La partie solide ainsi exprimée est reprise par l'éther chaud, refroidie et comprimée de nouveau.

On répète ces traitements jusqu'à ce que le point de fusion ne varie plus.

Tel est le procédé de le Canu.

Il fournit une stéarine fusible à 62°, et donnant, par saponification, des acides gras fusibles à 66°.

C'est un point qu'il est impossible de dépasser, même après 32 cristallisations.

Cela montre que, de la sorte, on n'arrive pas à la stéarine pure, laquelle fond à 75° et donne un acide stéarique fusible à 70°.

M. Duffy, qui a longuement étudié cette question de la variabilité des points de fusion de la stéarine naturelle, a constaté diverses anomalies qu'il explique en admettant l'existence de plusieurs modifications physiques de ce produit.

## Margarines ou palmitines.

L'acide margarique (ou palmitique) se combine également à la glycérine en trois proportions. Les margarines, ou palmitines, sont seulement remarquables par la facilité avec laquelle elles se séparent en leurs générateurs : acide margarique et glycérine, en présence de l'eau.

C'est à cause de cela que certaines huiles (huile de palme en particulier), contiennent la glycérine à l'état libre ainsi que l'ont annoncé Pelouze, Boudet et Stenhouse, il y a déjà longtemps.

La préparation et les propriétés sont en tout comparables à ce qui a été dit pour les stéarines (M. Berthelot).

### Monomargarine.

$$C^6H^2(H^2O^2)^2(C^{32}H^{32}O^4).$$

Corps neutre fusible à + 58°.

Point de solidification à + 45°.

## Dimargarine.

$C^6H^2 (H^2O^2) (C^{32}H^{32}O^4) (C^{32}H^{32}O^4)$.

Point de fusion + 59°;
Point de solidification + 46°.

## Trimargarine.

$C^6H^2 (C^{32}H^{32}O^4) (C^{32}H^{32}O^4) (C^{32}H^{32}O^4)$.

Syn. : *Margarine ordinaire.*
Point de fusion + 61°;
Point de solidification + 46°.

Elle est identique avec le produit naturel qui se trouve dans la plupart des huiles ou des graisses.

On peut l'extraire de l'huile de palme, que l'on fait d'abord prendre en masse par refroidissement. On exprime, on traite par l'alcool bouillant que laisse la trimargarine. On fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'éther. C'est une substance qui se rencontre dans la graisse humaine.

La cire du Japon en est presque exclusivement formée (M. Sthamer).

La trimargarine est peut-être un peu plus soluble que la tristéarine,

Toutefois l'éther, même bouillant, n'en dissout que de faibles quantités.

## Triarachine.

$C^6H^2 (C^{40}H^{40}O^4) (C^{40}H^{40}O^4) (C^{40}H^{40}O^4)$.

Syn. : *Arachine.*

Se rencontre dans l'huile d'arachide et même dans le beurre.

Elle est moins fusible que la stéarine.

## Trimyristine.

$C^6H^2 (C^{28}H^{28}O^4) (C^{28}H^{28}O^4) (C^{28}H^{28}O^4)$.

Syn. : *Myristine.*

Se retire du beurre de muscades (M. Playfair).

Elle fond à + 31°.

### Trilaurine.

$C^6H^2 (C^{24}H^{24}O^4) (C^{24}H^{24}O^4) (C^{24}H^{24}O^4)$

Syn. : *Laurine.*
Se rencontre dans la fève pichurim et dans les baies de aurier.
Elle se solidifie à + 23°.

### Oléines

Les trois oléines ont été préparées synthétiquement par M. Berthelot. M. Chevreul d'autre part, avait constaté la présence de la trioléine dans la majeure partie des huiles et dans la portion la plus fusible de certaines graisses.

### Monoléine.

$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)$.

On la prépare en chauffant en vase clos, à 200°, pendant dix-huit heures, l'acide oléique pur avec un excès de glycérine. On opère dans une atmosphère d'acide carbonique pour éviter l'oxydation de l'acide oléique ou de l'oléine.

La purification, qui s'effectue comme pour la monostéarine, doit en outre avoir lieu, autant que possible, à l'abri du contact de l'air.

C'est un liquide jaunâtre, huileux, inodore et presque sans saveur.

Densité à + 21° : 0,947.

Aux environs de 15°, la monoléine se prend en une masse molle parsemée de grains cristallins.

Mais elle est susceptible de présenter, à cet égard, des variations de point de fusion du même ordre que celles dont il a été question pour la stéarine.

A la rigueur on peut distiller la monoléine, mais seulement par petites quantités et dans le vide barométrique. A l'air libre elle se décompose et fournit en particulier de l'acroléine.

### Dioléine.

$C^6H^2(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4)$.

S'obtient en chauffant à 250° la monoléine avec cinq ou six fois son poids d'acide oléique,

Ou encore en faisant agir la glycérine sur l'oléine naturelle vers 200°.

Liquide neutre.

Densité à 21° : 0,921.

Cristallise entre 10° et 15°.

## Trioléine.

$$C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4).$$

Syn. : *Oléine ordinaire.*

On fait réagir l'acide oléique en excès sur l'oléine à 240° pendant quatre heures environ. On traite ensuite à la chaux et à l'éther. Puis on décolore la solution éthérée sur le noir animal, on concentre et l'on mêle avec huit ou dix volumes d'alcool.

La triolérine se précipite. On termine la dessiccation dans le vide.

C'est une substance neutre, liquide même au-dessous de 10°.

Densité à 0° : 0,92 ; à + 100° : 0,05.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Elle se dissout dans l'éther et le sulfure de carbone.

Un gramme dégage en brûlant 9 calories.

Ce que l'on appelle l'*oléine naturelle* est un produit séparé par expression, ou par dissolution, dans le traitement de l'huile d'olive. C'est la partie la plus liquide mais ce n'est pas un produit pur.

L'oléine s'acidifie à l'air et prend une odeur rance. En même temps elle acquiert des propriétés oxydantes analogues à ce qu'on sait de l'essence de térébenthine.

Cette absorption d'oxygène s'accélère progressivement.

Il se dégage de l'acide carbonique.

L'acide oléique isolé se comporte de la même manière, et même s'oxyde avec plus d'énergie que l'oléine elle-même.

L'oléine ou l'acide oléique, attaquées par l'acide nitrique étendu, fournissent deux séries d'acide. Les uns, volatils et monobasiques, sont représentés par $C^{2n}H^{2n}O^4$ ; les autres, fixes et bibasiques, par $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.

**Élaïdine.** — Un cas intéressant d'isomérie est à signaler à propos de l'oléine.

Quand on la met en contact avec la vapeur nitreuse ou avec le nitrate acide de mercure, l'oléine se change en *élaïdine*, qui présente la même composition, mais qui cristallise, et fond à + 32° (M. Poutet).

De plus l'élaïdine est moins soluble que l'oléine dans les divers dissolvants.

Enfin M. Boudet a constaté que, dans l'élaïdine, l'acide oléique est remplacé par son isomère, l'acide *élaïdique*, lequel est cristallisable.

**Linoléine.** — L'oléine dont il vient d'être question est celle des huiles grasses *non siccatives* : huile d'olives, d'amandes douces, de noisette, de navette, etc.

Mais il y a, comme on sait, une autre catégorie d'huiles, dites *siccatives*, qui s'épaississent au contact de l'air et finissent par se solidifier en formant une sorte de vernis. Cette propriété se développe singulièrement en présence de certains oxydes métalliques, et l'on en tire grand parti dans l'industrie et la construction.

La cause de cet ensemble de phénomènes remonte à l'existence de la *linoléine* dans les huiles en question, dont le type est l'huile de lin.

Cette linoléine (correspondant à l'acide linoléique) est un autre isomère de l'oléine, mais, si ses applications sont très développées, son étude chimique est moins avancée que celle de l'élaïdine.

---

Les acides gras, à molécule élevée, se prêtent aussi à la formation d'éthers triacides mixtes, avec les acides haloïdes par exemple.

On peut, en effet, obtenir une *chlorodimargarine* $C^6H^2(HCl)(C^{32}H^{32}O^4)(C^{32}H^{32}O^4)$ en chauffant le chlorure margarique, homologue du chlorure acétique, avec la glycérine sèche.

Par cristallisation fractionnée dans l'éther, on sépare une masse cassante, fusible à $+ 44^0$ (M. A. Villiers).

## Succinine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(C^8H^6O^8).$$

Parmi les éthers de la glycérine avec les acides organiques bibasiques, à fonction simple, nous mentionnerons la succinine, éther succinique neutre dans lequel la molécule succinique, acide bibasique, remplace deux fois $(H^2O^2)$. Le corps résultant est saturé, mais conserve encore une fonction alcoolique non éthérifiée.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) + C^8H^6O^8 - 2(H^2O^2) = C^6H^2(H^2O^2)(C^8H^6O^8).$$

## Glycérides tartriques,

L'acide tartrique se combine à la glycérine pour donner des combinaisons de basicités variables.

Le premier composé de ce genre a été obtenu par Berzélius, qui a préparé l'acide *glycérimonotartrique* conformément à l'équation génératrice suivante :

$$\underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^3}_{\text{Glycérine}} + \underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Acide tartrique}} - (H^2O^2) = \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^2(C^8H^6O^{12})}_{\text{Acide glycérimonotartrique}}.$$

Les autres combinaisons tartriques, acides *glycériditartrique*, *glycéritritartrique*, etc., ont été étudiés par M. Desplats.

## Pyruvine.

$$C^6H^2(\ ^2O^2)^2(C^6H^4O^6).$$

On connaît aussi la combinaison monoacide de la glycérine avec l'acide pyruvique. C'est la *pyruvine* de M. Schlagdenhaufen, $C^6H^2(H^2O^2)^2(C^6H^4O^6)$, qui s'obtient quand on chauffe de la glycérine en présence de l'acide tartrique.

Lamelles brillantes, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone.

Point de fusion + 78°. Point d'ébullition vers 240°.

Ce composé est remarquable par le changement profond subi par la molécule de l'acide tartrique au moment de la combinaison.

## Acide citroglycérique.

$$C^6H^2(H^2O^2(H^2O^2)(C^{12}H^8O^{14}).$$

Syn. : *Acide glycéricitrique.*

L'acide citrique, également, peut former avec la glycérine des dérivés nombreux. On connait surtout l'acide citroglycérique de M. Lourenço.

On l'obtient quand on chauffe la glycérine en présence de l'acide citrique à la température de 160°.

Il paraît être bibasique.

Si l'on élève la température à 215° environ la combinaison est plus complète : il y a élimination de trois fois $H^2O^2$, et le corps obtenu est insoluble dans l'alcool, l'éther et l'eau.

L'apparence en est cristalline.

C'est un éther citrique neutre, une *citrine* dans laquelle les trois valences alcooliques de la glycérine sont éthérifiées par trois des quatre valences de l'acide citrique tribasique et monoalcoolique.

$$C^6H^2(H^2O^2)^3 + C^{12}H^8O^{14} - 3(H^2O^2) = \underbrace{C^6H^2(C^{12}H^8O^{14})}_{\text{Citrine.}}.$$

Ce corps doit donc être trois fois éther et une fois alcool, si les trois acidités de l'acide sont saturées par la glycérine.

### BASES DÉRIVÉES DE LA GLYCÉRINE

L'action de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique sur les éthers haloïdes de la glycérine donne naissance à un certain nombre de bases dont la première connue et la principale a été découverte par MM. Berthelot et de Luca.

De même l'aniline, la triméthylamine, etc., fournissent des corps de constitution semblable.

Leur description sera mieux placée à côté des autres alcalis organiques (Voy. ALCALIS ARTIFICIELS).

### III. COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ALCOOLS

En qualité d'alcool trivalent, la glycérine doit se combiner aux autres alcools en proportions multiples. C'est ainsi qu'avec les alcools monoatomiques on doit avoir trois types de composés. Soit l'alcool éthylique par exemple.

$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$. . . . . . . . . . . . . . Monoéthyline
$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)C^4H^6O^2$. . . . . . . . . . . . . . Diéthyline
$C^6H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$. . . . . . . . . . . . Triéthyline

Il n'est pas ici question, bien entendu, des composés mixtes obtenus au moyen de molécules diverses telles qu'un acide et un alcool combinés simultanément à la glycérine.

C'est encore M. Berthelot qui a fait connaître les premiers exemples de combinaison des alcools monoatomiques avec la glycérine; après lui M. Reboul a décrit plusieurs composés du même genre.

Le procédé dont s'est servi M. Berthelot consistait à traiter, en présence de la potasse, la glycérine par un éther haloïde de l'alcool en question.

M. Reboul prend l'alcoolate tout formé, et provoque la double décomposition avec un éther haloïde de la glycérine.

Citons les principaux dérivés de cet ordre.

Avec l'alcool ordinaire on connaît les trois *Éthylines*

#### Monoéthyline.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^6O^2).$$

Elle a été obtenue par M. Reboul dans la réaction de la monochlorhydrine sur l'alcoolate de soude

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl) + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^6O^2).$$

C'est un liquide oléagineux, soluble dans l'eau, dont elle est séparée par addition de carbonate de potasse. Elle bout vers 230°.

#### Diéthyline.

$$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2).$$

Découverte par M. Berthelot, en faisant réagir, à 100°, l'éther bromhydrique et la

potasse sur la glycérine On sépare ensuite, par distillation fractionnée, la diéthyline formée de l'excès d'éther bromhydrique.

La diéthyline bout à $+191^o$.

M. Reboul l'a obtenue en traitant la dichlorhydrine par l'alcoolate de soude.

La diéthyline est assez mobile, incolore et d'une odeur éthérée.

Densité 0,92. — Point d'ébullition $+191^o$.

Elle est peu soluble dans l'eau.

## Triéthyline.

$$C^6H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2).$$

Elle a été obtenue par M. Reboul et M. Lourenço au moyen de la trichlorhydrine et de l'éthylate de soude

$$\underbrace{C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl)}_{\text{Trichlorhydrine}} + 3(C^4H^5NaO^2) = 3(NaCl) + \underbrace{C^6H^2(C^4H^4O^2)^3}_{\text{Triéthyline}}$$

C'est un liquide mobile et éthéré.

## Monométhyline.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^2H^4O^2).$$

Avec l'alcool méthylique une seule combinaison, la monométhyline a été préparée.

En substituant le méthylate de soude à l'éthylate, dans la préparation de la monoéthyline, on obtient la monométhyline (Prunier).

C'est un corps incolore, assez mobile.

Densité à $+20^o$ : 1,10.

Point d'ébullition $+215^o$.

La monométhyline est soluble dans l'éther, moins soluble dans l'eau.

## Amylines.

Avec l'alcool amylique M. Reboul a préparé :

L'*amyline* $= C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{10}H^{12}O^2)$ ;

La *diamyline* $= C^6H^2(H^2O^2)(C^{10}H^{12}O^2)(C^{10}H^{12}O^2)$ ;

Avec un mélange d'éthylate et d'amylate :

L'*éthylamyline* $= C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(C^{10}H^{12}O^2)$.

## Triallyline.

$$C^6CH^2(^6H^6O^2)(C^6H^6O^2)(C^6H^6O^2).$$

M. Berthelot l'a obtenue en chauffant en vases clos, à + 100°, un mélange de glycérine, de potasse et d'éther allyliodhydrique.

C'est un liquide oléagineux soluble dans l'éther.

Son odeur est désagréable.

Le point d'ébullition est voisin de + 232°.

---

Ici viendraient les combinaisons de la glycérine avec les alcools polyatomiques. C'est un chapitre encore peu développé.

Nous avons signalé déjà la formation des polyglycérides dans des circonstances diverses (V. p. 232). Ces composés représentent les combinaisons de la glycérine avec elle-même. La théorie en prévoit un grand nombre.

Cette formation n'est pas toujours parfaitement nette, attendu que la réaction type, qui exige que chaque $H^2O^2$ soit remplacé dans le composé nouveau par une molécule d'alcool, n'est pas toujours la traduction exacte des faits.

En effet, il y a souvent séparation d'une quantité d'eau supérieure à celle que nous venons d'indiquer, et le composé résultant est une sorte d'anhydride, ou, si l'on préfère, dérivé à la fois de la glycérine et d'un produit de déshydratation tel que le glycide par exemple.

C'est pourquoi nous devons maintenant parler des produits de déshydratation.

## PRODUITS DE DÉSHYDRATATION DE LA GLYCÉRINE

Par perte des éléments de l'eau, la glycérine donne un certain nombre de produits intéressants.

Théoriquement on a

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(—)$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(—)(—)$$

Le premier terme est, bien entendu, la glycérine elle-même.

Or, les deux derniers produits sont aujourd'hui connus. Le *glycide*, en effet, répond à la formule $C^6H^2(H^2O^2)^2(—)$ et le corps $C^6H^2(H^2O^2)(—)(—)$ n'est autre que l'*acroléine.*

L'acroléine sera décrite avec les autres aldéhydes, elle appartient d'ailleurs à la série allylique, mais il faut parler ici du glycide, qui est le premier anhydride de la glycérine.

Peut-être même convient-il d'en rapprocher l'*éther glycérique* $C^{12}H^{10}O^{6}$, découvert par M. Berthelot, et que l'on peut envisager comme l'éther dérivé de deux molécules de glycide moins $(H^2O^2)$.

$$\underbrace{2(C^6H^6O^4)}_{\text{Glycide.}} - (H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^{10}O^6}_{\text{Éther glycérique.}}$$

## ÉTHER GLYCÉRIQUE.

Formule. { Équiv. $C^{12}H^{10}O^{6}$.
Atom. $\text{C̶}^6H^{10}\text{O̶}^3$.

Syn. : *Glycéryline.*

Obtenu par M. Berthelot, en traitant l'iodhydrine de la glycérine par la potasse, cet éther a été retrouvé récemment par divers observateurs.

M. von Gegerfeldt l'a signalé parmi les produits secondaires de la préparation de l'alcool allylique.

M. Zotta l'a rencontré dans les produits de distillation de la glycérine sur le chlorure de calcium.

L'équation génératrice de sa formation est la suivante, à partir de la glycérine.

$$C^6H^8O^6 + C^6H^8O^6 - 3(H^2O^2) = C^{12}H^{10}O^6.$$

**Propriétés.** — C'est un liquide épais bouillant à 170° environ.

Densité à + 16° : 1,16.

Il est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il se combine énergiquement au brome, en donnant de la dibromhydrine (Zotta).

L'acide iodhydrique le transforme lentement en glycérine et éther isopropyliodhydrique (M. Silva).

## GLYCIDE

Formule. { Équiv. $C^6H^6O^4$ ou $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(—)$.
Atom. $\text{C̶}^3H^6\text{O̶}^2$ ou $\text{C̶}H^2.OH — \text{C̶}H — \text{C̶}H^2$.
\O/

Il a été découvert par M. von Gegerfeldt, qui l'a obtenu en faisant bouillir un mélange équimoléculaire d'épichlorhydrine et d'acétate de potasse parfaitement sec. On opère au réfrigérant ascendant, et, au bout d'une journée environ, on distille pour recueillir, vers 168°, l'*acétate de glycide;* on dissout dans l'éther anhydre et on ajoute de la soude caustique en poudre.

Il se forme de l'acétate de soude et du glycide.

Un autre mode de préparation a été proposé dernièrement par M Hanriot, qui prépare le glycide en traitant la monochlorhydrine glycérique en solution éthérée par la baryte caustique, et chassant l'éther, qui abandonne le glycide par distillation.

**Propriétés.** — Le glycide est un liquide incolore, inodore, légèrement sucré.

Sa densité est 1,165. à 0°.

Il bout vers 160° et peut distiller quand il est pur, mais une trace d'eau ou de glycérine le polymérise rapidement à chaud.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans la benzine.

Sa propriété la plus saillante est la tendance marquée qu'il possède à fixer les éléments de l'eau ou des autres corps (acides etc.) pour donner les dérivés correspondants de la glycérine.

On reconnaît ici les analogies avec l'oxyde d'éthylène, et ses homologues pour la classe des glycols; la seule différence c'est que le glycide conserve une fonction alcoolique ordinaire, ce qui est conforme aux prévisions, puisqu'il provient de la glycérine triatomique et non d'un glycol.

Au glycide se rattache toute une série d'éthers monoacides et biacides, qui diffèrent par les éléments de l'eau des éthers de la glycérine.

Dès 1858 M. Berthelot avait posé les bases de la théorie de ces divers composés dont la plupart ont été, peu de temps après, étudiés et décrits par M. Reboul.

Nous allons citer les principaux :

## Épichlorhydrine.

Formule. { Équiv. $C^6H^5ClO^2$ ou $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(—)$.
Atom. $C^3H^5ClO$ ou $CH^2Cl — CH — CH^2$. (avec —O— reliant les deux derniers carbones)

Syn. : *Glycide monochlorhydrique.*

Ce corps intéressant a été découvert par M. Berthelot, et principalement étudié par M. Reboul.

On le prépare en traitant, à une douce chaleur, la dichlorhydrine de la glycérine par une solution concentrée de potasse. On purifie par distillation en recueillant ce qui passe aux environs de 120°.

**Propriétés.** — L'épichlorhydrine est un liquide mobile bouillant à + 119°. Son odeur rappelle celle du chloroforme.

Densité à 11° : 1,194.

Insoluble dans l'eau, elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — C'est un corps incomplet qui s'unit aux différents corps.

Avec l'eau elle donne la monochlorhydrine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(—) + H^2O^2 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl).$$

Elle se combine avec les acides pour donner des glycérides diacides.

Avec l'acide chlorhydrique on reproduit la dichlorhydrine

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(—) + H^2O^2 = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl).$$

Avec l'acide bromhydrique, la chlorhydrobromhydrine.

Avec l'acide acétique, l'acéto-chlorhydrine etc., etc.

Avec les alcools on obtient des glycérides mixtes tels que l'amylchlorhydrine avec l'alcool amylique

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(—) + C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^{10}H^{12}O^2).$$

## Épidichlorhydrine.

Formule. { Équiv. $C^6H^2(HCl)(HCl)(—)$. Atom. $C^3H^4Cl^2$.

Syn. : *Glycide dichlorhydrique. — Dichlorure d'isoallylène.*

Comme l'épichlorhydrine, l'épidichlorhydrine a été découverte par M. Berthelot et étudiée par M. Reboul.

Elle se prépare en traitant la trichlorhydrine par la potasse.

C'est un liquide neutre insoluble dans l'eau.

Point d'ébullition + 102°.

C'est un corps incomplet qui fixe l'acide chlorhydrique en reproduisant la trichlorhydrine :

$$C^6H^2(HCl)(HCl)(—) + HCl = C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl).$$

Il fixe également le chlore, le brome, etc., pour donner naissance aux composés

$$C^6H^2(HCl)(HCl)(Cl^2),$$
$$C^6H^2(HCl)(HCl)(Br^2).$$

Jusqu'ici on n'a pu fixer directement $H^2O^2$ sur l'épidichlorhydrine pour reproduire la dichlorhydrine.

---

Les composés bromhydriques du glycide correspondent terme pour terme aux composés chlorhydriques, dont ils reproduisent presque toutes les propriétés.

## Éhydrine.mpibro

$$C^6H^2(H^2O^2)(HBr)(—).$$

Syn. : *Glycide monobromhydrique.*

Liquide bouillant à + 138°.

Densité à 14° : 1,615.

## Épidibromhydrine.

$C^6H^2(HBr)(HBr)(—)$.

Syn. : *Glycide dibromhydrique.*
On connaît encore avec l'acide iodhydrique.

## Épiiodhydrine.

$C^6H^2(H^2O^2)(HI)(—)$.

Syn. : *Glycide iodhydrique.*
Liquide bouillant à + 167.
Densité à 13° : 2,03.

## Épicyanhydrine.

$C^6H^2(H^2O^2)(C^2AzH)(—)$.

Syn. : *Glycide cyanhydrique.*
Prismes aplatis fusibles à + 162°.
Et les composés mixtes engendrés par la combinaison de deux hydracides différents avec le glycide.

### DÉRIVÉS FORMÉS AU MOYEN DES ACIDES ORGANIQUES OU DES ALCOOLS

Le glycide peut se combiner aux acides organiques.
Son éther acétique, ou *acétate de glycide*, a pour formule $C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(—)$. On a vu, à propos de la préparation du glycide, comment il a été obtenu par M. von Gegerfeldt.

Enfin, citons comme exemples de combinaisons du glycide avec les alcools pour former des éthers mixtes:

$$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(—).$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(C^{10}H^{12}O^2)(—).$$

Obtenus tous deux par l'action de la potasse sur la chlorhydrine amylique, ou éthylique, provenant de la combinaison de l'alcool avec l'épichlorhydrine.

# CHAPITRE II

## GLYCÉRINES NOUVELLES

Depuis que l'étude chimique de la glycérine ordinaire a fourni le type si net de l'alcool triatomique, plusieurs essais ont été dirigés en vue de découvrir des composés de fonction semblable.

Parmi ces tentatives, quelques-unes paraissent avoir été couronnées de succès. Et, bien que l'histoire chimique des composés obtenus ne soit pas encore fort avancée, le moment est venu de dire ou en est la science à cet égard.

Les nouvelles glycérines sont au nombre de quatre.

Deux appartiennent évidemment à la série grasse, l'*amylglycérine* de M. Bauer (1861), et la *butylglycérine* (1875), sans qu'il soit actuellement possible de décider si ces composés font partie de la même série que la glycérine ordinaire, ou propylglycérine, ou bien s'ils jouent, par rapport à elle le rôle, des isoalcools à l'égard des alcools primaires.

Enfin, deux des nouvelles glycérines, la *stycérine* de M Grimaux (1873) et la *glycérine mésitylénique* de M. Colson (1883) répondent à la même formule brute $C^{18}H^{12}O^{6}$, et représentent les alcools aromatiques.

Mais la première, dérivée de l'alcool cinnamique, ne paraît être autre chose que la glycérine ordinaire dans laquelle $H^{2}$ serait remplacé par $C^{12}H^{6}$.

On peut donc la représenter par $C^{6}(C^{12}H^{6})[(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})]$, la glycérine étant $C^{6}H^{2}[(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})]$, dérivée de l'hydrure de propylène.

Tandis que la glycérine mésitylénique, provenant du mésitylène $C^{18}H^{12}$, répond à la formule $C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})^{3}$, pour laquelle il reste toujours à savoir s'il s'y rencontre le groupe $C^{12}H^{6}$ de la benzine, ou si le mésitylène provient de l'allylène tricondensé.

Ce qui conduirait à un rapprochement avec les phénols triatomiques.

§ 1

# BUTYLGLYCÉRINE

Formule. { Équiv. $C^8H^{10}O^6$ ou $C^8H^4(H^2O^2)^3$.
{ Atom. $G^4H^7(\Theta^3)H$.

Syn. : *Glycérine butylique.*

Pour obtenir, dans la série butylique, un alcool triatomique homologue de la glycérine propylique, on a pris comme point de départ l'alcool butylique de fermentation, transformé d'abord en éther iodhydrique $C^8H^9I$, puis en éther chlorhydrique, au moyen d'un courant de chlore qui déplace l'iode.

Mais, en poursuivant l'action du même agent, il se forme du chlorure d'iode, et la substitution chlorée s'effectue sur l'hydrogène de la molécule butylique. On a ainsi la série :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C^8H^9Cl$ éther isobutylchlorhydrique. | | | |
| $C^8H^8Cl^2$ | — | — | monochloré. |
| $C^8H^2Cl^3$ | — | — | bichloré. |
| $C^8H^6Cl^4$ | — | — | trichloré. |
| $C^8H^5Cl^5$ | — | — | quadrichloré. |

Et, en outre, les isomères de ces composés isobubyliques, provenant de la transformation des composés bubyliques en dérivés du triméthylcarbinol, ainsi que l'avaient annoncé M. Linnemam en premier lieu, et après lui M. Boutlerow (V. p. 103).

Les composés $C^8H^7Cl^3$, dont il s'agissait plus particulièrement, ont été traités en vases scellés à la température de 170°-180° par quinze ou vingt fois leur poids d'eau, par la méthode de M. Berthelot.

Une notable proportion du composé chloré se dissout, et ce qui résiste paraît dû principalement aux composés chlorosubstitués supérieurs, tels que $C^8H^5Cl^5$, par exemple $C^8H^4Cl^6$, etc.

A l'ouverture des tubes, nulle pression à l'intérieur. On filtre pour séparer une matière poisseuse, on neutralise par le carbonate d'argent, on filtre à nouveau, on précipite par l'hydrogène sulfuré la trace d'argent qui s'est dissoute et on évapore à sec dans le vide. On arrive ainsi à une substance sirupeuse, déliquescente, dont la réaction est légèrement acide. On sature par la chaux et on reprend par l'alcool froid à plusieurs reprises.

**Propriétés.** — La matière neutre ainsi obtenue est à peine teintée de jaune, elle finit à la longue par cristalliser, au moins en partie.

Exposée à l'air, toute la masse devient rapidement sirupeuse.

Le goût en est sucré et comme alcoolique, il devient ensuite douceâtre avec arrière-goût amer.

C'est un corps soluble dans l'eau et l'alcool.

Insoluble dans l'éther, comme la glycérine ordinaire.

Il est susceptible d'être entraîné par les vapeurs d'eau et d'alcool.

Distillé dans le vide à la pression de 30 millimètres de mercure, il se volatilise vers 240°, ce qui reporterait son point d'ébullition à + 320°-330° à la pression normale.

Toutefois cette distillation est pénible et incomplète et, à cause probablement de la présence de la chaux, la substance se boursoufle assez rapidement.

En tenant compte également de cette légère proportion de chaux dont il n'a pas été jusqu'ici possible de se débarrasser, les dosages de carbone concordent avec les chiffres calculés pour $C^8H^{10}O^6$.

On voit combien les analogies s'accentuent entre la glycérine ordinaire et le nouveau composé butylique. D'autre part, c'est un composé unitaire, si l'on en juge par son origine, et très différent par ses propriétés de son isomère la *monométhyline* obtenue au moyen de la glycérine ordinaire et de l'alcool méthylique.

Quelle est la nature de ce corps ?

Il paraît jouer le rôle d'un alcool triatomique dont le composé $C^8H^7Cl^3$ représente la *trichlorhydrine*.

L'*éther triacétique* a été également préparé.

C'est donc une glycérine butylique, mais peut-être n'est-ce pas encore le véritable homologue de la glycérine propylique ou ordinaire. Bien que le premier terme de chaque classe d'alcools affecte, comme on sait, des allures spéciales qui le distinguent des homologues suivants, certains indices, et notamment la stabilité relativement faible des éthers triacides, feraient présumer que cette glycérine se rapproche des alcools secondaires ou même tertiaires.

C'est un point qui reste à éclaircir par l'étude minutieuse des dérivés.

Il en est de même pour la glycérine amylique découverte par M. Bauer et nommée, à cette époque, amylglycérine ou encore isoamylglycérine, dont nous allons maintenant nous occuper.

§ II

## AMYLGLYCÉRINE

Formules. { Équiv. $C^{10}H^{12}O^6$ ou $C^{10}H^6(H^2O^2)^3$.
Atom. $C^5H^9(OH^3)$ ou $(CH^3)^2,C,OH - CH,OH - CH^2,OH$.

Syn. : *Isoamylglycérine* ou *diméthylglycérine*.

Le travail de M. Bauer sur l'amylglycérine date de 1861 ; il constitue par conséquent la première étape dans la découverte des glycérines nouvelles.

Partant du bromure d'amylène bromé de M. Cahours, $C^{10}H^9Br,Br^2$, M. Bauer l'a traité en solution alcoolique par l'acétate d'argent, ce qui lui a fourni l'éther diacétique d'un glycol bromé $C^{10}HIBr(H^2O^2)^2$, lequel peut être retiré de l'éther diacétique en question au moyen de la potasse fondue et pulvérisée conformément aux indications de M. Wurtz.

Une fois obtenu, ce glycol bromé a été, à son tour, traité par la potasse, en solution éthérée, vers 95°.

Dans ces conditions, il perd son brome et fournit le composé $C^{10}H^{12}O^{6}$, l'amylglycérine ou isoamylglycérine.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, sirupeux, aromatique; sa saveur est douce.

Il est soluble dans l'eau.

Sa nature unitaire est assez probable, puisqu'on est parti de l'amylène provenant de l'alcool de fermentation et qu'on est passé par le glycol monobromé $C^{10}H^{11}BrO^{4}$ pour arriver à l'amylglycérine.

Dans le but de comparer cette glycérine avec la butylglycérine dont il vient d'être question, on a directement traité le bromure d'amylène bromé en tubes scellés à 180° par un grand excès d'eau.

Ce bromure, regardé comme la tribromhydrine de la glycérine amylique s'est effectivement dissous en notable proportion et la solution aqueuse, après neutralisation à l'oxyde d'argent et évaporation dans le vide sec, a fourni un composé presque incolore, de saveur douceâtre, qui finit par cristalliser, mais qui tombe rapidement en déliquescence au contact de l'air humide (Prunier).

Ce corps paraît identique à celui qu'avait primitivement obtenu M. Bauer.

## § III

## STYCÉRINE

Formule. { Équiv. $C^{18}H^{12}O^{6}$ ou $C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})^{3}$.
Atom. $\text{Є}^{3}H^{4}(\text{Є}^{6}H^{5})(\Theta H)^{3}$.

Syn. : *Phénylglycérine.*

La découverte en est due à M. Grimaux qui est parti de la styrone ou alcool cinnamique $C^{18}H^{20}O^{2}$, considéré comme de l'alcool phénylallylique.

Il a, dès lors, appliqué à cet alcool les méthodes qui permettent de passer de l'alcool allylique à la glycérine. On dissout séparément la styrone et le brome dans du chloroforme, et, en ménageant les affusions de solution chloroformique de brome, et maintenant une basse température, tout le brome est fixé, sans dégagement d'acide bromhydrique. Par évaporation spontanée, on obtient une cristallisation de *stycérine dibromhydrique* $C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})(HBr)(HBr)$, fusible à + 74°.

Cet éther saponifié par 20 ou 30 fois son poids d'eau, en présence d'acétate d'argent destiné à fixer l'acide bromhydrique, donne naissance à la stycérine.

**Propriétés.** — Après évaporation dans le vide, la stycérine, obtenue comme il vient d'être dit, se présente sous l'aspect d'une masse gommeuse d'un jaune clair soluble dans l'eau et l'alcool, très peu soluble dans l'éther.

Sa saveur est amère.

## ÉTHERS

En dehors de la *stycérine dibromhydrique*, dont nous avons décrit plus haut la préparation, on connaît trois autres éthers de la stycérine, ils ont été obtenus par M. Grimaux.

### Stycérine tribomhydrique.

$C^{18}H^{6}(HBr)(HBr)(HBr)$.

On peut l'obtenir, ou bien en soumettant l'éther dibromhydrique à l'action d'un grand excès d'acide bromhydrique concentré, ou bien par l'action du brome sur l'éther bromhydrique de l'alcool cinnamique, ainsi que l'a fait M. Wurtz, sur l'éther bromhydrique de l'alcool allylique.

On fait cristalliser dans le chloroforme.

La stycérine tribromhydrique cristallise en fines aiguilles brillantes, fusibles à + 124°. Peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans le chloroforme.

### Stycérine chlorhydrobromhydrique.

$C^{18}H^{6}(HCl)HBr)(HBr)$.

S'obtient par l'action du brome sur l'éther chlorhydrique de l'alcool cinnamique.

Lamelles nacrées fusibles à + 96°,5.

Solubles dans le chloroforme.

### Stycérine acétodibromhydrique.

$C^{18}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})(HBr)(HBr)$.

S'obtient par l'action du chlorure acétique sur la dibromhydrine.

Ce corps cristallise dans sa solution éthérée.

Prismes obliques, fusibles à 85°-86°.

Ce corps, chauffé à 110° pendant 24 heures avec de l'acétate d'argent et de l'acide acétique cristallisable, fournit du bromure d'argent et un liquide sirupeux incristallisable qui paraît être la *triacétine*.

$C^{18}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})(C^{4}H^{4}O^{4})(C^{4}H^{4}O^{4})$.

## § IV

# GLYCÉRINE MÉSITYLÉNIQUE

Formule. Équiv. $C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})^{3}$.

Atom. $C^{6}H^{3}$—$CH^{2}.OH$ / $CH^{2}.OH$ / $CH^{2}.OH$

D'après les expériences toutes récentes de M. Colson, quand on fait agir le brome sur le mésitylène en vapeurs, on obtient un composé bromé qu'on peut rectifier dans le vide, en prenant ce qui passe entre 210° et 225°. La composition centésimale du produit répond à la formule $C^{18}H^{9}Br^{3}$.

On peut d'ailleurs faire cristalliser par refroidissement. Il fond alors à + 94°.

Le mélange liquide paraît formé de plusieurs isomères.

C'est ce corps, envisagé comme une tribromhydrine, qui a été saponifié par l'eau en excès en présence de carbonate de plomb. Après plusieurs lavages à l'éther, à l'alcool, et au chloroforme, on reprend par très peu d'eau, et on sèche dans le vide.

**Propriétés.** — On obtient de la sorte un liquide visqueux, insoluble dans l'éther et le chloroforme, soluble dans l'eau et l'alcool. C'est le nouvel alcool triatomique.

Sa saveur est amère.

Traité par l'acide bromhydrique fumant, il régénère le corps $C^{18}H^{3}Br^{3}$ fusible à + 94°.

---

## BIBLIOGRAPHIE


Asseline. — *Comptes Rendus*, t. LXXVI, p. 884.
Armstrong. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 280.
Buff. — *Zeitschrift für Chem.*, t. IV, p. 124.
Barth. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 341.
Bauer. — *Sitz der Kais. Akad der Wissenschaften zu Wien*, 1861.
Beilstein. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 226.
Belohoubek. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1879, p 1872
Berthelot. — *Chimie fondée sur la synthèse*, 1861.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLI, p. 216 et 277.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LI, p. 305, 346 et 371.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLI, p. 296.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LII, p. 437.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LIII, p. 280.
Berthelot et de Luca. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXVIII, p. 317 et 305
Berzelius. — *Rapport annuel*, 1847
Bögel. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1879, p. 1766.

BOUTMY ET FAUCHER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 383.
BRESLAUER. — *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XX, p. 191.
BYASSON. — *Compes Rendus*, t. LXXV, p. 1628.
CAP. — *Journ. de Pharm.* (3), t. XXV, p. 81.
CARIUS. — *Liebig's Annalen*, t. CXXIV, p. 234.
CARIUS. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXII, p. 71.
CARIUS. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXXII, p. 72.
CHEVREUL. — *Recherches sur les corps gras*, 1823.
CHEVREUL. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXII, p. 371.
CLAESSON. — *Journ. für prak. Chem.* (2), t. XX, p. 1.
CLAUS. — *Liebig's Ann.*, t. CLXVIII, p. 36.
CLAUS ET KERSTEIN. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 696.
CLAUS ET DORRENBERG. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 242.
COLSON. — *Comptes Rendus*,
DARMSTAEDTER. — *Liebig's Ann.*, t. CXLVIII, p. 234.
DEBUS. — *Philosoph. Magazine* (4), t. XV, p. 195.
DESPLATS. — *Comptes Rendus*, t. XLIX, p. 216.
DESTREM. — *Thèses de la Faculté des sciences de Paris*, 1882.
DOEBEREINER. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXVIII, p. 499.
DUFFY. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. V, p. 303.
DUFFY. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIV, p. 291.
DUMAS ET STAS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXXIII, p. 148.
ENGLER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLII, p. 77.
ERLENMEYER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVI, p. 305.
ÉTARD. — *Comptes Rendus*, t. CXII, p. 795.
FERNBACH. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, p. 146.
FRANCHIMONT. — *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, t. I, p. 45.
FABIAN. — *Dingler's polyt. Journ.*, t. CLV, p. 345.
FRIEDEL ET SILVA. — *Comptes Rendus*, t. LXXVI, p. 1594.
GEORGEY. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 290.
GEUTHER ET HUBNER. — *Zeitschrift für Chem.*, t. I, p. 24, 1861.
GLADSTONE. — *Chemical News*, avril 1867.
CLAUSNITZER. — *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. XX, p. 80.
GOBLEY. — *Journ. de Pharm.* (3), t. IX, p. 161 et t. XII, p. 5.
GODEFFROY. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 1566.
GÖTTIG. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1877, p. 1817.
GRIESSMAYER. — *Jahresb. für rem. Chem.*, 1880, p. 149.
GRIMAUX. — *Comptes Rendus*, t. LXXVI, p. 1598.
HARTENSTEIN. — *Journ. prakt. Chem.* (2), t. VII, p. 295.
HANRIOT. — *Thèses de la Faculté des sciences de Paris*, 1879.
HEINTZ. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLII, p. 325.
HEINTZ. — *Ann. de Poggendorff*, t. LXXXVII, p. 553.
HENNINGER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 434.
HENRY. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1870, p. 298 et 547.
HENRY. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 409 et suiv.
HERTER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1878, p. 1167.
HLASIWETZ ET HABERMANN. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLV, p. 131.
HÜBNER ET MÜLLER. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLIX, p. 171.
ILZENKO ET LASKOWZKY. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LV, p. 87
KEKULÉ. — *Liebig's Ann. Chem.*, Supp., t. I, p. 138.
E. KOPP. — *Comptes Rendus*, t. LXIII, p. 189.
KRŒMER ET LÖWE. — *Jahresb. für rem. Chem.*, 1878, p. 165.
V. DE LANG. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 463.
LAUFER. — *Jahresb. für rem. Chem.*, 1876, p. 149.
LECANU. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LV, p. 192.
LEFORT. — *Journ. de Pharm.* (3), t. XXIV, p. 113.
LENZ. — *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. XIX, p. 302.
E. LETTS. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 159.
LOEBITSCH ET LOOS. — *Monatschefte Chem.*, t. II, p. 782.
LOURENÇO. — *Rép. de Ch. pure*, 1861, p. 337.
LOURENÇO. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXVII, p. 299 et 313.
MACAGNO. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 257.
MARKOWNIKOFF. — *Deutsh. Chem. Ges.*, 1873, p. 1210.

Marsson. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLI, p. 333.
Meyer. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1869, p. 186.
Moldenhauer. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CV, p. 1.
Morawski. — *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XXII, p. 410.
Mowbray. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 344.
Nahmacher. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 353.
Oppenheim. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1870, p. 735.
Oppenheim et Salzmann. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 1622.
Pasteur. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LVIII, p. 360 et 421.
Pazschke. — *Journ. prakt. Chem.* (2), t. I, p. 82.
Pelouze. — *Comptes Rendus*, t. XXI, p. 718.
Pelouze. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXIII, p. 19.
Pelouze et Gelis. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. X, p. 455.
Pelouze et Boudet. — *Comptes Rendus*, t. VII, p. 665.
Perlet. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXII, p. 330.
Perutz. — *Dingler's polyt. Journ.*, t. CLXXXVII, p. 258.
Piesse. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1874, p. 599.
Playfair. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXVII, p. 152.
Pohl. — *Dingler's polyt. Journ.*, t. CLX, p. 392.
L. Prunier. — *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 1603 et t. XCIX, p. 195.
Przybytek. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1881, p. 2071.
Railton. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. VII, p. 222.
Raynaud. — *Comptes Rendus*, t. XC, p. 1077.
Reboul. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LX, p. 26.
Reboul. — *Ann. de de Chim. et de Phys.* (3), t. IX, p. 5.
Redtenbacher. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLVII, p. 113.
Renard. — *Comptes Rendus*, t. LXXXI, p. 188.
Rochleder. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIX, p. 260.
Schaeuffelin. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 111.
Schlagdenhaufen. — *Comptes Rendus*, t. LXXIV, p. 672.
H. Schiff. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVIII, p. 86.
H. Schmidt. — *Liebig's Ann.*, t. CC, p. 100.
Silva. — *Comptes Rendus*, t. XCIII, p. 420.
Sobrero. — *Comptes Rendus*, t. XXIV, p. 247.
Socoloff. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LIV, p. 95.
Stadtler. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, p. 1456.
Sthamer. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIII, p. 340.
Stenhouse. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXVI, p. 50.
Surun. — *Thèses de l'École de pharmacie.*
Thornsen. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1878, p. 2135.
Tichborn. — *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 316.
Tollens. — *Liebig's Ann.*, t. CLVI, p. 149.
Tollens. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1872, p. 68.
Tollens et Munder. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXVII, p. 224.
Truchot. — *Comptes Rendus*, t. LXI, p. 1170.
Van Romburgh. — *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, t. I, p. 46.
Van Romburgh. — *Comptes Rendus*, t. XCIII, p. 847.
A. Villiers. — *Comptes Rendus*, t. LXXXIII, p. 902.
Von Gegerfeldt. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1871, p. 919.
Von Gegerfeldt. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 160.
Von Gegerfeldt. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLIV, p. 247.
Vogel. — *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 70.
Vohl. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1876, p. 876.
De Vry. — *Journ. de Pharm.* (3), t. XXVIII, p. 38.
Warren de la Rue. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIX, p. 122.
Watts. — *Dictionn. of Chemistry.*
Wiliamson. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIII, p. 492.
Wichelhaus. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXV, p. 248
Wurtz. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LI, p. 97.
Wurtz. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIII, p. 492.
Zotta. — *Liebig's Ann. Chem.*, Supp., t. VIII, p. 254.

# LIVRE IV

## ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

Syn. : *Tétralcools.*

Un seul est bien connu jusqu'à présent, c'est l'érythrite.

Nous mentionnerons en outre, sans y insister plus que ne le comporte l'importance actuelle de son histoire chimique, la phtalylpinacone, de M. Hessert, qui peut être envisagée comme un alcool tétratomique, analogue aux alcools aromatiques (benzylique, etc.) dont il a été parlé dans les livres précédents.

---

# CHAPITRE I

## ÉRYTHRITE

Formule { Équiv. $C^8H^{10}O^8$ ou $C^8H^2(H^2O^2)^4$.
Atom. $C^4H^{10}O^4$ ou $C^4H^6(OH)^4$.

Syn. : *Erythromannite.* — *Erythroglucine.* — *Phycite.* — *Pseudoorcine.*

### HISTORIQUE

La découverte en est due à Stenhouse, qui l'a extraite, en 1848, d'une substance contenue dans les lichens à orseille. Cette substance, l'*érythrine*, se dédouble en acide orsellique, et en un principe sucré cristallisable qui, à l'origine, a été désigné par l'auteur sous le nom d'*érythroglucine*.

Aujourd'hui la désignation d'érythrite a prévalu.

Un peu plus tard, en 1852, M. Lamy a décrit sous le nom de *phycite* une substance cristallisable et sucrée, rencontrée par lui dans le *Protococcus vulgaris*.

Mais à la suite d'un travail important de M. Berthelot, dans lequel l'érythrite était désignée sous son nom actuel et caractérisée comme alcool polyatomique, en même temps que plusieurs autres principes sucrés, M. Lamy fut conduit à penser que la phycite qu'il avait isolée pouvait bien être identique avec l'érythroglucine de M. Stenhouse, et, en 1857, il publia sur ce sujet un mémoire dans lequel il établissait l'identité des deux substances.

Les analyses de Stenhouse l'avaient amené à proposer la formule brute $C^{20}H^{26}O^{2}$ pour son érythroglucine.

M. Strecker est arrivé à des chiffres différents, qui correspondent à $C^{16}H^{20}O^{16}$. Les résultats de M. Strecker sont exacts, seulement la formule doit être dédoublée, et l'érythrite répond à $C^{8}H^{10}O^{8}$, ainsi que cela découle des travaux de M. de Luynes, auquel on est redevable des recherches précises qui ont établi la formule véritable, le rôle tétratomique, et les principales relations de l'érythrite avec le groupe butylique.

## PRÉPARATION

Le procédé d'extraction qui a fourni à Stenhouse de l'érythrite provenant du *Roccella montagnei*, n'offre plus guère qu'un intérêt historique depuis qu'il a été modifié par M. de Luynes. Il en faut dire autant du procédé de M. Lamy, grâce auquel il a pu retirer l'érythrite du *Protococcus vulgaris*.

Voici le procédé de M. de Luynes, qui permet de préparer de grandes quantités d'érythrite.

On commence par extraire l'érythrine des lichens. Pour cela on fait macérer les lichens à orseille dans de grandes terrines, jusqu'à imprégnation complète par l'eau, puis on saupoudre de chaux éteinte et l'on brasse fortement. Après un quart d'heure environ, on décante et l'on exprime. On réitère une seconde fois le même traitement avec le lait de chaux.

On filtre alors et l'on déplace l'érythrine au moyen de l'acide chlorhydrique.

Cette érythrine se sépare sous forme de gelée épaisse que l'on jette sur des toiles et qu'on lave pour enlever tout l'acide chlorhydrique.

On laisse alors sécher à l'air, jusqu'à ce que la matière se fendille.

On peut aussi remplacer l'acide chlorhydrique par un courant de gaz carboniqu qui s'empare de la chaux.

Dans tous les cas, l'érythrine, encore humide, est introduite dans un autoclave avec la quantité de chaux éteinte nécessaire pour en effectuer la décomposition.

La réaction s'effectue en deux temps.

En premier lieu l'érythrine, ou éther diorsellique de l'érythrine, se dédouble, avec fixation d'eau, en érythrite et acide orsellique.

$$\underbrace{C^{8}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(C^{16}H^{8}O^{8})C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Érythrine.}} + 2(H^{2}O^{2}) =$$

$$\underbrace{C^{8}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})}_{\text{Érythrite.}} + 2\underbrace{(C^{16}H^{8}O^{8})}_{\text{Acide orsellique.}}$$

Mais ce dernier acide se résout presque immédiatement en acide carbonique et *orcine*.

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide orsellique.}} = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcine.}} + C^{2}O^{4}.$$

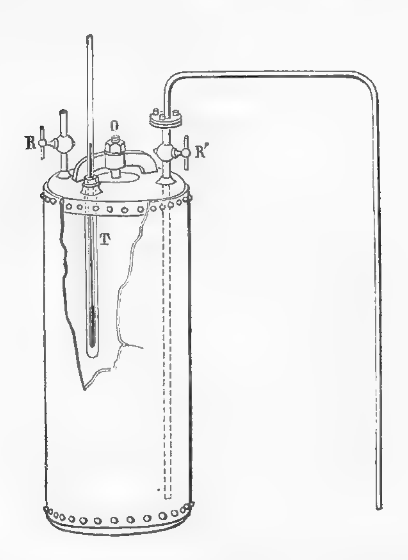



Fig. 23. — Autoclave de M. de Luynes pour la préparation de l'érythrite.

L'autoclave, en permettant d'opérer à l'abri du contact de l'air, supprime la production abondante de matières résineuses colorantes qui entravaient la purification de l'érythrite. Il permet en outre d'élever la température, et d'opérer à 150°. De cette manière le dédoublement s'effectue nettement et d'une manière complète. La température est donnée par le thermomètre T.

Après environ deux heures de chauffe, la réaction est terminée. On ouvre le robinet R' et le tube-siphon permet de vider la chaudière. On filtre la liqueur tiède pour séparer le carbonate de chaux produit. Au besoin on élimine le restant de la chaux par un courant d'acide carbonique, on filtre à nouveau et on laisse refroidir.

L'orcine cristallise en premier lieu, les cristaux sont légèrement colorés. L'érythrite reste dans l'eau mère avec un peu d'orcine.

On évapore ces eaux mères, et, par refroidissement, on obtient une masse cristalline que l'on épuise par l'éther. Ce dissolvant enlève l'orcine et laisse l'érythryte. On la reprend par très peu d'eau bouillante, et l'on ajoute à la liqueur environ le tiers de son volume d'alcool.

L'érythrite cristallise. On termine par un traitement au noir animal et une dernière cristallisation.

Le rendement varie un peu avec les lichens que l'on emploie.

Le *Roccella montagnei*, qui paraît la meilleure variété, fournit environ 1 pour 100 d'érythrite.

Pourtant M. Reymann, avec le *Roccella fuciformis*, a été jusqu'à 1,72 pour 100.

A propos de ce dernier lichen il est bon de remarquer qu'il ne contient pas le même éther orsellique que le *Roccella montagnei*.

Dans le *Roccella fuciformis*, l'acide orsellique qui est combiné à l'érythrite dérive non pas de l'orcine ordinaire, comme l'érythrine, mais bien de son isomère, la β-*orcine*, d'après les observations de M. Menschutkine.

## PROPRIÉTÉS

L'érythrite cristallise en beaux cristaux qui atteignent facilement un développement considérable en grosseur. Ce sont des prismes à base carrée.

La saveur est faiblement sucrée.

La densité est de 1,59 d'après plusieurs auteurs ; d'après M. Schrœder, elle est comprise entre 1,449 et 1,452.

L'érythrite ne possède point le pouvoir rotatoire.

Elle fond vers 120°, sans perte d'eau, et résiste sans décomposition presque vers 250°. Elle présente à un haut degré les phénomènes de surfusion.

A partir de 300° la décomposition commence, tandis qu'une petite partie du produit passe à la distillation.

Dans le vide, l'érythrite distille sans altération et, sous la pression de 20 millimètres de mercure, elle passe à la distillation aux environs de 220°.

Elle est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant.

## FERMENTATIONS

L'*Érythrite* ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière.

Mais on connaît aujourd'hui d'autres microbes que celui de la levure capables d'attaquer l'érythrite par fermentation, bien que jusqu'à ce jour aucun d'eux n'ait été cultivé à l'état de pureté.

On sait que souvent, dans la préparation de l'érythrite, on voit des taches noirâtres se former et se développer sur les cristaux obtenus.

D'autre part, les microbes de la bouse de vache, après deux cultures successives, mis en présence d'un liquide contenant :

| | |
|---|---|
| Érythrite. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 30 |
| Carbonate de chaux . . . . . . . . . . . . . . | 25 |
| Eau. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | » |

ont donné un peu d'alcool, environ 13 grammes d'un sel calcaire formé principalement de butyrate avec traces d'acétate et enfin de l'acide succinique dix à douze grammes (M. Fitz).

Les microbes du foin, dans des conditions analogues, ont donné principalement de l'acide butyrique, des traces d'acides acétique et formique, mais point d'acide succinique (M. Fitz).

## RÉACTIONS

La solution aqueuse d'érythrite ne précipite pas l'acétate basique de plomb.

Elle ne réduit pas non plus la liqueur cupropotassique, même après ébullition en présence des acides dulcés.

Comme il en est avec la glycérine, la mannite, etc., les solutions aqueuses d'érythrite dissolvent la chaux en quantité d'autant plus grande que la solution est plus concentrée. C'est-à-dire que la proportion de chaux dissoute croît plus rapidement que la quantité d'érythrite, surtout en déduisant la solubilité de la chaux dans l'eau (M. de Luynes).

Cette solution calcique se coagule par l'ébullition ou par addition d'alcool.

**Oxydation.** — L'érythrite s'oxyde assez facilement sous l'influence de différents agents.

M. de Luynes a étudié l'action du noir de platine, en présence de l'oxygène, ou de l'air atmosphérique.

La solution aqueuse concentrée absorbe l'oxygène avec tant d'énergie que la masse peut devenir incandescente.

En solution étendue l'action se modère et l'on obtient un acide de formule $C^8H^8O^{10}$ ou acide *érythroglucique*, en même temps qu'un peu d'acide oxalique.

Cet acide érythroglucique a été, postérieurement, étudié par M. Sell, puis par M. Lamparter qui l'a obtenu au moyen de l'acide nitrique concentré.

Il donne un sel basique de plomb en présence du sous-acétate.

Les sels métalliques sont presque tous solubles.

Le sel d'argent noircit et se décompose rapidement.

L'acide nitrique a parties égales (densité 1,37), maintenu pendant une huitaine de jours en présence de l'érythrite à une température de 25° à 30°, a fourni à M. Przybyteck de l'acide oxalique et de l'acide tartrique, ce dernier dans la proportion de 10 pour 100 environ.

Reste à savoir lequel des acides tartriques prend naissance dans les conditions ci-dessus. *A priori*, il semble que ce doive être l'acide inactif, mais c'est un point à fixer expérimentalement.

Les oxydants comme le peroxyde de manganèse, le permanganate de potasse et l'acide chromique, scindent la molécule, et donnent finalement les acides carbonique, formique et oxalique.

La potasse fondante décompose l'érythrite en acides moins riches en carbone parmi lesquels on trouve surtout l'acide oxalique et l'acide acétique.

**Chlore.** — Le chlore, sous l'influence de la lumière solaire, attaque l'érythrite, il se forme de l'acide chlorhydrique et une matière incristallisable et visqueuse.

Ce même produit paraît se former en présence du perchlorure de phosphore.

Si l'on emploie un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore, à une douce chaleur on parvient à la tétrachlorhydrine $C^8H^6Cl^4$ ou $C^8H^2(HCl)(HCl)(HCl)(HCl)$ identique avec le tétrachlorure de crotonylène, obtenu avec le crotonylène, tiré lui-même de l'érythrite (M. Henninger).

**Agents réducteurs.** — L'iodure de phosphore attaque violemment l'érythrite, et il y a longtemps déjà que M. Berthelot avait observé qu'il se forme dans ces circonstances, un corps différent de l'éther allyliodhydrique produit dans des conditions analogues aux dépens de la glycérine.

Peu de temps après les expériences de M. Erlenmeyer sur la réduction de la mannite par l'acide iodhydrique, M. Stenhouse a cherché à effectuer sur l'érythrite une réaction parallèle. Il n'est pas arrivé à des résultats concluants, ce qui tient, comme l'a fait remarquer M. de Luynes, à la concentration insuffisante de l'acide employé.

Les expériences ont été reprises par M. de Luynes avec de l'acide iodhydrique d'une densité voisine de 2,0, employé en grand excès.

On obtient de la sorte, en quantité presque théorique, l'iodhydrate de butylène $C^8H^9I$ ou $C^8H^8,HI$. C'est l'éther iodhydrique de l'alcool butylique secondaire. Le brome le transforme en bromure de butylène $C^8H^8,Br^2$ bouillant à $+ 158^o$.

Une solution alcoolique de potasse le change en butylène $C^8H^8$.

Ces réactions conduisent à rattacher l'érythrite au groupe butylique, et fixent sa formule qui devient $C^8H^{10}O^8$.

La fonction tétralcoolique se déduira de l'étude des éthers.

## COMBINAISONS DE L'ÉRYTHRITE AVEC LES ACIDES

M. Berthelot, le premier, a fait voir que l'érythrite doit être considérée comme un alcool plurivalent et, dès 1860, il fixait la place de ce corps entre la glycérine triatomique et la mannite hexatomique.

Cette vue théorique féconde a été précisée par M. de Luynes, qui a définitivement établi que c'est un alcool quadrivalent.

Il est juste de rappeler à ce propos que M. Stenhouse avait déjà préparé un éther tétracide, l'érythrite tétranitrique, susceptible de régénérer l'érythrite sous l'influence des agents réducteurs comme le sulfhydrate d'ammoniaque. Toutefois les éthers nitriques formés au moyen d'un acide minéral n'offraient pas, surtout à cette époque, de point d'appui aussi commode, pour les déductions théoriques, que les éthers à acides organiques.

Il était donc important d'en préparer un certain nombre, et surtout de pousser dans ce sens la saturation jusqu'à son terme.

L'érythrite, d'ailleurs, se prête avec facilité aux réactions éthérifiantes, et, en ce qui concerne l'action de l'acide acétique, la vitesse initiale et la limite de l'éthérification ont été dans ces derniers temps déterminées par M. Menschutkine dont nous reproduisons ici les résultats numériques :

1° Pour une molécule d'érythrite en présence d'un molécule d'acide acétique :

Vitesse initiale. . . . . . . . . . . . . 53,60
Limite. . . . . . . . . . . . . . . . . 65,73 pour 100;

2° Pour une molécule d'érythrite et deux molécules d'acide acétique :

Limite. . . . . . . . . . . . . . . . . 56 pour 100;

3° Pour une molécule d'érythrite et quatre molécules d'acide acétique :

Vitesse initiale absolue. . . . . . . . . 24,91
Vitesse relative . . . . . . . . . . . . 62,46
Limite. . . . . . . . . . . . . . . . . 40,07 pour 100;

4° Pour une molécule d'érythrite et six molécules d'acide acétique :

Limite. . . . . . . . . . . . . . . . . 31,24 pour 100.

---

Comme la glycérine et les alcools multivalents, l'érythrite décompose régulièrement l'acide oxalique. Il se forme probablement un éther oxalique, bientôt décomposé en acide carbonique et éther formique (M. Lorin).

Le produit initial traité par l'ammoniaque fournit de l'oxanide.

L'action de l'acide formique sur l'érythrite a été dernièrement étudié par M. Henninger qui a observé, en premier lieu, la formation de formines cristallisables. Ces formines ne tardent pas à se décomposer d'une manière complexe.

Il se dégage du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone, puis on obtient la formine d'un glycol non saturé $C^8H^8O_4$ (V. p.    ). En même temps il se forme du crotonylène $C^8H^6$, de l'aldéhyde crotonique $C^8H^6O^2$, et un composé isomère. Enfin un produit de déshydratation, ou *érythrane*, $C^8H^8O^6$, qui paraît jouer, par rapport à l'érythrite, le rôle du glycide par rapport à la glycérine, de la mannitane, de la dulcitane, de la quercitane, etc., par rapport à la mannite, à la dulcite, à la quercite.

Toutefois, ce composé déshydraté ne fixe pas directement les éléments de l'eau pour reproduire l'érythrite, mais en présence de l'acide chlorhydrique saturé, il fournit la dichlorhydrine $C^8H^2(H^2O^2)^2(HCl)^2$ (M. Henninger).

## Érythrite tétrasulfurique.

$C^8H^2(S^2H^2O^8)^4$.

Syn. : *Acide érythritétrasulfurique.*

L'érythrite se combine à l'acide sulfurique. Le composé le mieux défini a été dernièrement obtenu par M. Claesson, en dissolvant l'érythrite dans la chlorhydrine sulfurique $S^2O^6HCl$, séparant les cristaux d'acide érythrisulfurique formé et satu-

rant rapidement à froid, pour transformer en sels qui sont moins facilement décomposables.

L'acide érythritétrasulfurique est tétrabasique, ainsi que cela résulte de son mode de formation, dans laquelle $S^2H^2O^8$ se substitue à $(H^2O^2)$.

On a en effet :

$$\text{Érhytrite} : C^8H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$$

et

$$\text{Acide érythrisulfurique} : C^8H^2(S^2H^2O^8)(S^2H^2O^8)(S^2H^2O^8)(S^2H^2O^8).$$

Le sel de potasse cristallise avec quatre molécules d'eau. Sa formule est $C^8H^2(S^2HKO^8)^4 + 4(H^2O^2)$.

Il est peu soluble à froid, très soluble à chaud et perd à + 100° son eau de cristallisation.

La formule du sel de baryte est semblable :

$$C^8H^2(S^2HBaO^8)^4 + 4(H^2O^2).$$

Il est insoluble dans l'eau et les acides.

Le sel de plomb et celui d'argent sont très peu solubles dans l'eau, les autres sels métalliques sont solubles (M. Claesson).

---

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'érythrite, fournit non seulement les chlorhydrines de cet alcool, mais en outre uantité notable d'*érythrane*, bouillant vers 255° (M. Henninger).

## Monochlorhydrine.

$$C^8H^2(H^2O^2)^3(HCl).$$

Elle cristallise de sa solution éthérée en aiguilles aplaties, groupées en faisceaux. Point de fusion + 65° — 66° (M. Henninger).

## Dichlorhydrine.

$$C^8H^2(H^2O^2)^2(HCl)^2.$$

C'est le premier connu des éthers chlorhydriques de l'érythrite.

Il a été préparé par M. de Luynes, en 1864, en chauffant à + 100° pendant quatre ou cinq jours l'érythrite avec un excès d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme en même temps un peu d'érythrane.

L'érythrite dichlorhydrique fond vers + 145° (M. de Luynes); 126,5 (M. Henninger), et bout vers 152° sous la pression de 30 millimètres (M. Henninger).

### Dibromhydrine.

$C^8H^2(H^2O^2)^2(HBr)^2$.

On l'obtient en traitant, à 110°, l'érythrite par l'acide bromhydrique saturé (M. Champion).

Elle se dépose de sa solution alcoolique en cristaux nacrés fusibles à + 130°. Elle est insoluble dans l'eau.

### Érythrite tétranitrique.

$C^8H^2(AzO^6H)^4$.

Elle a été préparée par Stenhouse, en dissolvant l'érythrite dans l'acide nitrique fumant et précipitant ensuite au moyen de l'acide sulfurique.

L'érythrite tétranitrique se sépare en petits cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne cristallisée par refroidissement.

Point de fusion + 61°.

L'érythrite tétranitrique, mélangée de sable sec, détone par le choc à la manière de la nitroglycérine, quoique avec moins de violence.

Le sulfhydrate d'ammoniaque l'attaque et la réduit en régénérant l'érythrite (M. Stenhouse).

On voit que ces différents éthers correspondent à ceux que nous avons décrits à propos de la glycérine, à cela près que l'alcool est tétratomique, et non plus triatomique.

La similitude se poursuit également en ce que les acides chlorhydrique, bromhydrique, nitrique, etc., donnent des éthers de l'érythrite dans lesquels on trouve plusieurs acides distincts fixés sur la même molécule d'alcool. Nous citerons les suivants, qui ont été préparés par M. Champion.

### Érythrite dichlorodinitrique.

$C^8H^2(HCl)^2(AzO^6H)^2$.

On l'obtient en traitant, à froid, l'érythrite dichlorhydrique en poudre, par un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré, puis en précipitant par l'eau.

Aiguilles fusibles à $+ 60^{0}$.
Solubles à chaud dans l'alcool.

## Érythrite dibromodinitrique.

$$C^8H^2(HBr)^2(AzO^6H)^2.$$

Se prépare de la même manière que la précédente, en substituant l'érythrite dibromhydrique à l'érythrite dichlorhydrique.

Aiguilles incolores, flexibles, ne détonant pas par le choc.

Point de fusion $+ 75^{0}$ (M. Champion).

### ÉTHERS DÉRIVÉS DES ACIDES ORGANIQUES

Les éthers à acides organiques ont été découverts par M. Berthelot, qui a fait connaître les dérivés *acétiques*, *benzoïques*, *stéariques* et *tartriques*.

Pour obtenir les éthers saturés, il traitait, à $250^{0}$, en vase clos, l'érythrite par l'acide en excès.

C'est ainsi qu'il a préparé l'*érythrite tétrabenzoïque* par exemple, $C^8H^2(C^{14}H^6O^4)^4$.

Ces composés sont saponifiables par les alcalis, en reproduisant l'érythrite et les acides générateurs.

Mentionnons enfin les deux éthers orselliques de l'érythrite.

L'*éther diorsellique* ou *érythrine*, ou bien encore *acide érythrique*, découvert par Heeren, étudié principalement par M. de Luynes. On a dit comment on l'extrait des lichens, à propos de la préparation de l'érythrite. Ce corps retient trois molécules d'eau de cristallisation. Il est fusible à $+ 127^{0}$.

Sous l'influence des alcalis étendus, ou même de l'eau, il se dédouble en érythrite monorsellique et acide orsellique.

L'érythrite monorsellique, ou *picro-érythrine*, cristallise en aiguilles retenant des molécules d'eau.

Point de fusion situé à $+ 150^{0}$.

Les alcalis étendus, l'eau de baryte par exemple, la dédouble en érythrite et acide orsellique, lequel à son tour, se décompose en acide carbonique et orcine. Réactions importantes, comme on sait, pour la préparation de l'érythrite.

# CHAPITRE II

## PHTALYPINACONE

Formule { Équiv. $C^{32}H^{18}O^{8}$.
{ Atom. $C^{16}H^{18}O^{4}$.

Quand on fait réagir l'amalgame de sodium sur le phtalide, $C^{16}H^{6}O^{4}$, en solution acétique, on obtient un produit auquel l'éther enlève un composé cristallisable, découvert par M. Hessert, qui l'envisage comme un dérivé de la pinacone et lui assigne la formule de constitution

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2.OH \\ CH\ .OH \end{array} \right. \begin{array}{c} \\ - \end{array} \left. \begin{array}{l} CH^2.OH \\ CH\ .OH \end{array} \right\rangle C^6H^4.$$

D'après cette formule, le corps en question serait deux fois alcool primaire et deux fois alcool secondaire.

**Propriétés.** — Cristaux blancs, aiguillés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans le chloroforme.

Point de fusion + 197°.

**Réactions.** — L'oxydation par le permanganate fournit de l'*acide diphthalique*.

---

### BIBLIOGRAPHIE


Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 222.
Champion. — *Comptes Rendus*, t. LXXIII, p. 114.
P. Claesson. — *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XX, p. 1.
A. Fitz. — *Deutsche. Chem. Ges.*, 1878, p. 45 et 1879, p. 475.
Henninger. — *Comptes Rendus*, t. XCVIII, p. 149.
Hesse. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 297.
Hessert. — *Deutsche. Chem. Ges.*, 1877, p. 1445.
Lamparter. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIV, p. 143.
Lamy. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. XXX, p. 138.
De Luynes. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (4), t. II, p. 385.

Lorin. — *Comptes Rendus*, t. LXXVII, p. 363 et LXXX, p. 1328
Menschutkin. — *Deutsche. Chem. Ges.* 1880, p. 1814.
Przbytek. — *Bull. Acad. Saint-Pétersbourg*, t. XXVII, p. 145.
Reyman. — *Deutsche Chem. Ges.* 1874, p. 1287.
Sell. — *Comptes Rendus*, t. LXI, p. 741.
Strecker. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVIII, p. 111.
Stenhouse. — *Philosoph. Transact.*, 1848, p. 76.
Stenhouse. — *Journ. Chem. Soc.* (2), t. I, p. 299.

# LIVRE V

## ALCOOLS PENTATOMIQUES

Syn. : *Pentacools*.

Il y en a trois de connus jusqu'à présent :

La pinite $C^{12}H^{12}O^{10}$.
La quercite $C^{12}H^{12}O^{10}$.
La bergénite $C^{16}H^{10}O^{10},H^{2}O^{2}$.

Aucun de ces trois corps n'appartient à la série des alcools saturés. Le composé normal en quelque sorte, ferait partie de la série régulière :

$C^{2}H^{4}O^{2}$. . . . alcool monoatomique (alcool méthylique).
$C^{4}H^{6}O^{4}$. . . . alcool diatomique (glycol).
$C^{6}H^{8}O^{6}$. . . . alcool triatomique (glycérine).
$C^{8}H^{10}O^{8}$. . . . alcool tétratomique (érythrite).
$C^{10}H^{12}O^{10}$. . . alcool pentatomique (inconnu).
$C^{12}H^{14}O^{12}$. . . alcool hexatomique (mannite).

Le composé $C^{10}H^{12}O^{10}$ manque. Il devrait dériver de l'hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$, et ses propriétés, comme sa constitution, former intermédiaire entre celles de la mannite et celles de l'érythrite.

Un semblable corps n'a pas encore été découvert.

Les trois composés ci-dessus énumérés s'écartent à la fois, et de plus en plus, par la proportion d'hydrogène, et par la quantité de carbone, du type régulier dont nous parlons.

Et le seul dont la constitution soit un peu connue, la quercite, se rattache à la benzine, ce qui la place déjà en dehors de la série grasse.

Eu égard à la différence de proportion dans l'hydrogène, nous diviserons les alcools pentatomiques ou deux chapitres distincts.

Chapitre I. Pinite, Quercite. — Formule $C^{12}H^{12}O^{10}$.

Chapitre II. Bergénite . . . . . Formule $C^{16}H^{10}O^{10}H^{2}O^{2}$.

La bergénite, par sa teneur en carbone, s'écarte notablement des autres matières sucrées.

# CHAPITRE PREMIER

## § I.

## PINITE

Formule { Équiv. $C^{12}H^{12}O^{10}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}$.
Atom. $\text{C}^{6}H^{7}(\text{O}H)^{5}$.

Une variété de pin, le *Pinus Lambertiana*, exsude, principalement dans les forêts de Californie, une substance qui se concrète et que les indigènes consomment comme un aliment.

Ces concrétions sucrées, examinées par M. Berthelot, lui ont permis d'isoler un corps nouveau dont il a déterminé la composition, la formule et les principales réactions (1855).

Il a reconnu en même temps sa fonction alcoolique et son isomérie avec la quercite et la mannitane.

### PRÉPARATION.

On isole la pinite en traitant par l'eau tiède et par le noir animal les concrétions du *Pinus lambertiana*, puis on abandonne à l'évaporation spontanée. A partir du moment où la solution est arrivée à l'état sirupeux, la pinite cristallise lentement. Les cristaux se groupent en mamelons hémisphériques radiés. Ils sont durs, craquant sous la dent, et très adhérents aux cristallisoirs; on les purifie par une nouvelle cristallisation.

Ainsi préparés, ils sont exempts de matière minérale.

Si, pour abréger l'opération, on évapore au bain-marie, on obtient un produit coloré.

### PROPRIÉTÉS.

La pinite présente un goût franchement sucré, presque aussi prononcé que celui du sucre candi.

Très soluble dans l'eau elle est presque insoluble dans l'alcool, et tout à fait insoluble dans le chloroforme.

La densité est 1,52.

C'est un corps dextrogyre. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est

$$[\alpha] j = + 58^{\circ},6.$$

Il n'est pas modifié par les acides étendus.

### RÉACTIONS.

Chauffée au-dessous de 150°, la pinite ne change pas de poids.

Elle ne se colore pas, et n'entre pas en fusion.

Dans le vide barométrique, on peut aller jusqu'à 300° environ, sans altérer sensiblement la pinite.

Elle ne fermente pas soit avant, soit après un traitement chlorhydrique.

Elle n'est attaquée ni par l'acide chlorhydrique ni par les alcalis, même à 100°, ni par l'acide sulfurique dilué, même bouillant. L'acide concentré paraît former avec la pinite un acide sulfoconjugué dont le sel de chaux est soluble.

Elle ne réduit pas le tartrate cupropotassique, elle est sans action sur le perchlorure de fer, mais réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal.

### DÉRIVÉS.

La pinite précipite l'acétate de plomb ammoniacal sous forme de masses blanches caséeuses qui, séchées avec précaution à + 110°, répondent à la formule

$$C^{12}H^{12}O^{10},4(PbO).$$

Les acides stéarique, benzoïque, etc., se combinent à la pinite vers 200° pour donner des éthers analogues à ceux que fournit la mannite dans les mêmes conditions.

Ces expériences établissent la fonction alcoolique de la pinite.

L'iodure de phosphore attaque énergiquement la pinite en donnant naissance à un composé volatil très réfringent, accompagné d'autres produits encore peu étudiés (M. Berthelot).

## § II.

## QUERCITE

Formule { Équiv. $C^{12}H^{12}O^{10}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}$.
Atom. $C^{6}H^{7}(OH)^{5}$.

Syn. : *Quercine*. — *Sucre de gland*.

La quercite a été isolée en 1849, par Braconnot, qui l'a rencontrée dans le

gland de chêne, mais il en méconnut la nature et croyait avoir affaire au sucre de lait.

C'est à M. Dessaignes, en 1851, qu'on doit la première série d'expériences méthodiques sur la quercite, dont il fixa la formule, à partir de la combinaison barytique, et en insistant sur ce point que la composition du nouveau corps est celle de la mannite, moins les éléments de l'eau.

Quelques années plus tard, M. Berthelot reconnut la fonction alcoolique de la quercite, prépara les éthers stéariques, benzoïque et tartrique, et l'envisagea comme un alcool quintivalent.

L'étude cristallographique a été faite par de Sénarmont.

Dans ces temps derniers, la monographie de la quercite a été développée par M. Prunier, qui a établi, en particulier, les relations qui la rattachent aux combinaisons aromatiques.

## PRÉPARATION.

1. Braconnot préparait la quercite en traitant, à froid, par l'eau, les glands de chêne réduits en poudre grossière, concentrant les liqueurs et faisant fermenter au moyen de la levure de bière pour détruire les sucres fermentescibles. Le liquide résultant était porté à l'ébullition en présence de la chaux éteinte, filtré, rapproché en consistance sirupeuse, décoloré par le noir animal, et enfin repris par l'alcool faible et bouillant, qui abandonne la quercite par refroidissement.

Ainsi préparé, c'est un produit impur qui retient environ 2 pour 100 de résidu minéral. Pour la purifier il faut, ou bien l'engager dans une combinaison éthérée ou, plus simplement, reprendre au moyen de l'acide chlorhydrique étendu qui s'empare des substances terreuses, qui restent dans les eaux mères, et que l'on peut finalement éliminer par la dialyse.

2. On peut aussi, avec avantage, traiter par l'acétate basique de plomb l'extrait aqueux préparé à froid au moyen des glands de chêne, et soumis préalablement à la fermentation.

La quercite reste en solution dans une liqueur totalement décolorée. On enlève la majeure partie du plomb en excès au moyen de l'acide carbonique, on termine par un courant de gaz sulfhydrique.

Dans ces conditions le liquide filtré, évaporé au bain-marie, donne la quercite blanche du premier coup.

On recristallise dans l'alcool faible ou l'acide chlorhydrique.

Les eaux mères dialysées, comme il est indiqué plus haut, fournissent de nouvelles quantités de quercite (Prunier).

Ce n'est pas seulement dans les glands de chêne que se rencontre la quercite. On la trouve sur cet arbre partout où se forment des organes nouveaux.

C'est ainsi qu'on a pu l'extraire de la noix de galle et même des jeunes pousses de chêne (Personne).

## PROPRIÉTÉS.

La quercite cristallise en beaux prismes durs et croquant sous la dent, légèrement sucrés, inaltérables à l'air. Elle appartient au cinquième système.

Angles principaux :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Observé | $mh^1$. . | 143°,15′ | $e^1e^1$. . . | 108°,52′ |
| | $pb^1$. . | 111°,3′ | | |
| | $h^1a^1$. . | 122°,40′ | | 71°,8′ |
| | $mm$. . . | 73°,30′ | $pe^1$. . . | 144°,26′ |
| | | 106°,30 | | 35°,34′ |
| | | | $pm$. . . | 106°,44′ |
| | | | | 70°,16′ |
| | $pa^1$. . . | 126°,17′ | $ma^1$. . . | 115°,37′ |
| | | 53°,45′ | | 64°,23′ |

Les paramètres sont : $a : b : c = 0,8001 : 1 : 0,7662$.

Les faces $m$ sont striées verticalement et peu brillantes (De Sénarmont).

La forme la plus habituelle pour la quercite cristallisée dans l'eau ou l'alcool très dilué est le prisme clinorhombique $p\ m$ modifié par les faces $h^1 : a^1 : e^1$ (*fig.* 24).

Les faces $e^1$ sont toujours à droite, et indiquent l'hémiédrie, sous une forme semblable à celle qu'on rencontre, notamment, dans le sucre ordinaire.

Sur les cristaux de quercite les faces $e^1$ se développent assez pour former avec les faces $m$ un pointement à quatre faces.

L'hémiédrie plagièdre résulte ici de la combinaison du prisme clinorhombique holoèdre, avec l'hémiédrie à faces inclinées $e^1\ e^1$.

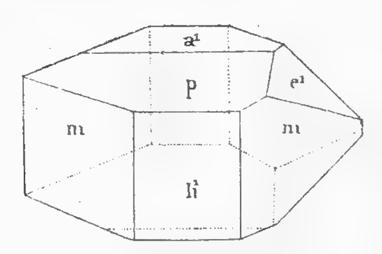



Fig. 24. Quercite cristallisée.

Dans certaines conditions exceptionnelles, la quercite cristallise en tétraèdres, complètement isolés, formés par deux faces $m$ et deux faces $e^1$.

Ce sont des tétraèdres droits, les couples de faces hémiédriques parallèles $e^1$ (hémiédrie à faces inclinées) étant également réduites à deux (Prunier).

La quercite est *dextrogyre*, ainsi que cela résulte des expériences de M. Berthelot.

La moyenne des observations les plus exactes et les plus concordantes conduit à une déviation de

$$[\alpha]_D = 24^o 17'.$$

Pour une même concentration de la liqueur, la température ne modifie pas sensiblement le pouvoir rotatoire, du moins entre 15 et 70 degrés.

La dilution est également sans influence appréciable.

La quercite, en l'absence de toute autre substance active, peut donc se doser au polarimètre, comme le sucre de canne par exemple.

La densité de la quercite solide, à $+13^o$, est de 1,5845 (Prunier).

Comparée à celle de la mannite qui, dans les mêmes conditions, est de 1,521, on voit que la différence des volumes atomiques répond à celle des formules pour ces deux corps doués de la même fonction chimique, bien que distincts d'ailleurs à plus d'un point de vue.

La densité de la quercite, en solution dans l'eau, a été prise également dans des conditions variées.

Pour chaque expérience, on a calculé la contraction moléculaire correspondant à la dissolution. Ces valeurs figurent à la quatrième colonne du tableau suivant, dans lequel on a réuni les résultats :

| Nos d'ordre | Poids de la quercite pour 100 de sol. | Tempé-rature. | Densité par rapport à l'eau à la même température | Con-tractions | Observations. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. . . . . . . . | 2,000 | 20° | 1,0136 | $\frac{1}{27}$ | liq. non saturée. |
| 2. . . . . . . . | 3,394 | 20 | 1,0189 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 3. . . . . . . . | » | 15 | 1,0183 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 4. . . . . . . . | » | 27 | 1,0191 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 5. . . . . . . . | » | 38 | 1,0192 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 6. . . . . . . . | 4,800 | 20 | 1,0237 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 7. . . . . . . . | 5,387 | 20 | 1,0269 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 8. . . . . . . . | 6,413 | 20 | 1,0311 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 9. . . . . . . . | 7,210 | 20 | 1,0253 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 10. . . . . . . | 8,090 | 20 | 1,0394 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 11. . . . . . . | 9,126 | 20 | 1,0436 | $\frac{1}{27}$ | » |
| 12. . . . . . . | 9,126 | 12 | 1,0437 | $\frac{1}{26,5}$ | liq. saturée. |
| 13. . . . . . . | 9,720 | 20 | 1,0450 | $\frac{1}{27}$ | liq. non saturée. |
| 14. . . . . . . | 11,260 | 20 | 1,0488 | $\frac{1}{27}$ | liq. saturée. |
| 15. . . . . . . | 11,400 | 20 | 1,0543 | $\frac{1}{26}$ | liq. sursaturée. |
| 16. . . . . . . | 12,400 | 20 | 1,0558 | $\frac{1}{25}$ | liq. sursaturée. |
| 17. . . . . . . | 12,400 | 26 | 1,0549 | $\frac{1}{26}$ | liq. légèr. sursat. |
| 18. . . . . . . | 12,400 | 36 | 1,0540 | $\frac{1}{27}$ | » |

On voit de suite que, pour toutes les liqueurs non saturées, la contraction offre une valeur sensiblement uniforme ($\frac{1}{27}$), tout à fait comparable à celle ($\frac{1}{28}$) du sucre ordinaire, déduite des observations effectuées dans des conditions analogues.

Dans les liqueurs sursaturées, la contraction atteint $\frac{1}{26}$ et même $\frac{1}{25}$ ; la densité s'élève en proportion.

Les trois dernières expériences (nos 16,17 et 18) montrent que, pour une liqueur sursaturée (n° 16), dont on élève la température, la densité s'abaisse en même temps que la contraction diminue, en sorte que l'on revient à la valeur $\frac{1}{27}$ qui est commune aux liqueurs non saturées.

De même les nos 2, 3, 4, 5, font voir que, pour une liqueur non saturée, la température n'a pas d'influence sensible sur la densité, c'est-à-dire que le coefficient de dilatation se confond sensiblement avec celui de l'eau, dans les limites de l'expérience.

La solubilité de la quercite dans l'eau froide n'est pas très considérable. La solution s'effectue assez lentement et la liqueur, saturée à + 20°, contient 11 pour 100 (environ $\frac{1}{9}$ de quercite) ; à + 12° la liqueur saturée n'en retient plus que 9 pour 100, ou environ $\frac{1}{11}$. A chaud la solubilité est beaucoup plus considérable.

La solubilité dans l'alcool est presque nulle ; à l'ébullition, cependant, il en dissout une petite quantité.

L'éther ne dissout pas la quercite, non plus que la benzine et le chloroforme. Son véritable dissolvant est l'acide chlorhydrique faible.

Le point de fusion est non pas +235° (qui figure dans beaucoup d'ouvrages, même les plus récents), mais + 225°, ainsi que l'a fort bien dit M. Dessaignes, et même + 222° à + 223° d'après les dernières déterminations (Prunier).

## CHALEUR.

Sur la lame de platine, la quercite pure fond en un liquide incolore et mobile, qui prend feu avec facilité, et brûle avec une flamme éclairante d'une manière tout à fait semblable à ce qu'on observe avec la glycérine, en sorte que l'on peut conduire l'opération à son terme sans que la matière se charbonne ; tandis que la quercite impure, au contraire, se boursoufle et noircit presque aussitôt.

Quand on dessèche la quercite à + 100°, jusqu'à poids invariable, l'analyse assigne au produit la composition représentée par

$$4(C^{12}H^{12}O^{10}) - H^2O^2.$$

On peut, sans détruire la quercite, la chauffer presque vers 235°.

Par distillation sèche, à la pression normale ordinaire, on voit se produire une sublimation abondante. (M. Dessaignes.)

Mais les produits sont plus nets en effectuant la distillation sèche de la quercite dans le vide relatif (2 centimètres de mercure environ). On voit d'abord la quercite fondre à + 225° en un liquide incolore, puis il se dégage de l'eau, et, vers 235 degrés, on commence à voir le liquide entrer en ébullition en même temps qu'un

sublimé blanc, cristallin, en aiguilles groupées concentriquement, se condense sur les parties refroidies.

La formation de ce produit correspond assez exactement à la température de 240 degrés. On peut l'obtenir facilement et en abondance. La quercite pure en fournit environ les deux tiers ou les trois quarts de son poids.

Le produit blanc aiguillé a été repris par l'eau, recristallisé dans ce liquide, puis simplement desséché à froid sur l'acide sulfurique bouilli.

L'analyse lui assigne pour formule

$$C^{24}H^{22}O^{18} = C^{12}H^{10}O^{8}(C^{12}H^{12}O^{10})$$

C'est donc le *premier anhydride simple* ou éther proprement dit de la quercite. Son équation de formation est la suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{10} - H^{2}O^{2} = C^{12}H^{10}O^{8}(C^{12}H^{12}O^{10}).$$

On peut aussi l'envisager comme une combinaison de quercite $C^{12}H^{12}O^{10}$ et de quercitane $C^{12}H^{10}O^{8}$.

C'est un composé fusible vers + 228 à 230°.

Il est soluble dans l'eau, quoique notablement moins que ne l'est la quercite.

Il est peu soluble dans l'alcool, et sensiblement insoluble dans l'éther.

Si l'on arrête à ce moment l'opération, le résidu contient de la *quercitane*.

En continuant à chauffer au-dessus de 250°, on voit se produire encore une petite quantité d'éther quercitique, mais il s'y mêle bientôt un produit blanc, finement grenu, accompagné, à partir de 260 degrés, d'un autre produit qui se condense en plaques tabulaires, très réfringentes, dans les parties froides de l'appareil.

A 275 degrés, il distille de l'eau en proportion notable, entraînant un acide qui rougit nettement le tournesol, puis la matière se gonfle énormément, se boursoufle, et, si le ballon n'est pas très grand, il faut transvaser. A ce moment, en effet (280 degrés), une phase nouvelle se déclare.

L'eau passe en abondance à la distillation, en même temps il se produit, en petite quantité, un gaz permanent (hydrogène sans doute), et l'atmosphère libre du ballon se remplit de vapeurs d'un vert jaunâtre caractéristique : c'est la quinhydrone ou hydroquinone verte.

Cette phase de la réaction marque le point où les dérivés de la quercite, par simple déshydratation, repassent nettement parmi les composés aromatiques

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} - 3(H^{2}O^{2}) = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydroquinone.}}$$

ou bien, à partir de la quercitane,

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{8}}_{\text{Quercitane.}} - 2(H^{2}O^{2}) = C^{12}H^{6}O^{4}.$$

Cette formation de composés quinoniques, comprise entre 280 et 295 degrés

environ, s'accompagne de la production d'un corps qui se comporte à l'égard de l'oxygène et de la potasse à la manière de l'acide pyrogallique.

Au delà de 300 degrés la matière noircit, il se produit vers 300 à 315 degrés un composé dont la vapeur se condense en stries huileuses qui cristallisent par le refroidissement en longues aiguilles fusibles à $+98^0$ à $99^0$.

Ce corps présente une réaction acide très accentuée, c'est probablement de l'acide oxalique mêlé avec un peu d'acide malonique.

En même temps il y a dégagement d'acide carbonique.

De 315 à 320 degrés la masse se désagrège tumultueusement, et le produit se charbonne.

En résumé, par simple déshydratation, au moyen de la chaleur, la quercite donne naissance à deux séries de composés parfaitement distincts.

A partir du point de fusion (225 degrés) jusqu'à 250 degrés environ, les corps formés par volatilisation, de même que le résidu fixe, sont *insolubles* dans l'éther,- solubles dans l'eau, et susceptibles de faire retour à la quercite par ébullition prolongée.

Nous avons signalé parmi eux le composé

$$C^{24}H^{22}O^{18} = (C^{12}H^{11}O^{9})^2$$

ou *éther quercitique*, puis la *quercitane* $C^{12}H^{10}O^8$.

Ces corps sont de tous points comparables à leurs analogues de la série grasse.

A partir de 260 et surtout de 275 degrés, le caractère des phénomènes se modifie profondément, la nature des composés volatils est toute différente.

Ils sont incapables de reproduire la quercite par ébullition en présence de l'eau, enfin ils sont tous extrêmement solubles dans l'éther.

Parmi eux nous avons signalé un composé noircissant à l'air et absorbant l'oxygène en présence de la potasse (acide pyrogallique? ou isomère).

Un composé neutre, cristallisé en lames tabulaires bien réfringentes, fusible à 102 degrés environ.

Enfin, et surtout, l'hydroquinone, la quinhydrone, la quinone, c'est-à-dire un ensemble de composés franchement aromatiques.

Le tableau suivant fera mieux saisir la série obtenue par cette déshydratation progressive.

| | |
|---|---|
| $C^{12}H^{12}O^{10}$. . . . . | Quercite. |
| $C^{12}H^{11}O^{9}$. . . . . | $\frac{1}{2}[C^{12}H^{10}O^8(C^{12}H^{12}O^{10})]$ éther quercitique. |
| $C^{12}H^{10}O^{8}$. . . . . | Quercitane. |
| $C^{12}H^{8}O^{6}$. . . . . | Corps acide ? |

ou bien

| | |
|---|---|
| $C^{12}H^6O^6 + H^2$. . . | acide pyrogallique (ou isomère) (dioxyphénol). |
| $C^{15}H^6O^4$. . . . . . | Hydroquinone. |
| $C^{12}H^4O^4$. . . . . . | Quinone $= C^{12}H^6O^4 - H^2$. |
| $C^{12}H^4O^4(C^{12}H^6O^4$. . | Quinhydrone. |

Au delà, c'est la décomposition proprement dite, le carbone se fractionne et se divise en 2 ou 3 molécules de propriétés totalement distinctes.

Cette action de la chaleur rappelle de très près les résultats de Wöhler et Woskresensky sur la distillation sèche de l'acide quinique.

## FERMENTS.

La quercite résiste à l'action de la levure de bière (Braconnot).

Mais elle n'est pas à l'abri de l'action de toute espèce d'organisme vivant, et dans le courant de la préparation, surtout dans les flacons où l'on renferme la quercite imparfaitement desséchée, on voit se développer des taches noires qui ne tardent pas à s'étendre.

Toutefois la culture de ce champignon est assez difficile, et, jusqu'à ce jour, il n'a pas été amené à un développement complet.

Par l'ensemble de ses caractères, ce champignon paraît appartenir au genre *Spicaria*.

Dans le même ordre d'idées, signalons les observations effectuées au moyen des microbes contenus dans l'infusion de foin.

La quercite dans ces conditions fournit de l'acide butyrique (M. Fitz).

## ACTION DES PRINCIPAUX RÉACTIFS.

**Hydrogénation par l'acide iodhydrique.** — L'action de l'hydrogène naissant sur la quercite a été étudiée en prenant comme source d'hydrogène l'acide iodhydrique à divers degrés de concentration.

On sait combien, depuis les belles recherches de M. Berthelot sur l'hydrogénation des substances organiques au moyen de l'acide iodhydrique, l'emploi de ce réactif s'est généralisé. On peut dire même, en ce qui concerne les alcools, que ce que l'on sait de plus clair sur leur constitution a été découvert en les soumettant à l'action hydrogénante de cet acide.

On a vu le parti qu'en a tiré M. de Luynes pour l'érythrite; MM. Erlenmeyer et Vauklyn, avant lui, avaient rattaché par ce moyen la mannite à l'hydrure d'hexylène.

La quercite ne se prête pas à une réduction semblable, au moins dans les mêmes conditions, et déjà, sur ce point, elle se sépare des alcools plurivalents de la série grasse. Elle ne se laisse pas entamer à beaucoup près aussi rapidement, et la première condition à réaliser est de maintenir longuement en contact l'acide iodhydrique avec la quercite, en opérant à l'ébullition, c'est-à-dire à 127° environ.

Comme il se forme dans la réaction un grand nombre des produits intermédiaires dont la réduction n'est pas complète, il est urgent de les séparer pour les soumettre à nouveau à l'action hydrogénante.

Un appareil à reflux devient nécessaire afin de permettre : 1° de prolonger l'action de l'acide (que l'on peut au besoin saturer plusieurs fois de gaz iodhydrique); 2 de séparer à volonté les différents produits de la réaction pour les examiner isolément.

L'appareil se compose d'un ballon dans lequel on introduit la quercite avec l'acide iodhydrique concentré, et qu'on soumet à l'action d'une chaleur modérée.

Ce ballon, muni d'un thermomètre, communique avec un réfrigérant, dans lequel on se contente de mettre de l'eau, sans qu'il soit nécessaire de renouveler ce liquide qui s'échauffe progressivement pendant la durée de l'opération jusque vers 100 degrés à peu près. On condense ainsi et l'on fait refluer dans le ballon tous les composés volatils dont le point d'ébullition est notablement supérieur à 100 degrés.

Un dispositif très simple permet d'ailleurs de séparer, sans arrêter l'opération, telle partie que l'on veut du liquide condensé dans le réfrigérant ascendant.

Au sortir de ce réfrigérant, les vapeurs sont conduites dans un flacon laveur, où l'acide iodhydrique en excès est retenu par un peu d'eau ; après quoi, les produits volatils traversent premièrement un réfrigérant Liebig soigneusement refroidi; et enfin un tube en U, entouré d'un mélange de glace et de sel, dans lequel la condensation est aussi complète que possible. Ce qui échappe à cette condensation, à savoir des gaz permanents, chargés de vapeurs des composés volatils (on a opéré suivant les cas dans un courant d'hydrogène, d'azote ou d'acide carbonique), est conduit par un tube de dégagement dans une terrine pleine d'eau où l'on peut les recueillir et les étudier.

L'opération doit être conduite avec lenteur. Elle représente environ six heures de chauffe, les proportions employées étant environ 10 grammes de quercite et 500 grammes d'acide concentré.

La première action se manifeste par la production de taches huileuses à la surface du mélange[1].

Bientôt des stries huileuses blanchâtres apparaissent dans le réfrigérant ascendant; ces stries semblent ensuite diminuer, et en maintenant toujours la température à $+ 127^0$ dans le ballon on voit se condenser dans le tube en U, plongé dans la glace et le sel, un corps solide, blanc, cristallisé, qui fond aussitôt qu'on amène le tube à la température ambiante, pour se solidifier de nouveau dès qu'on le plonge dans le mélange réfrigérant.

Ce produit est recueilli et neutralisé, puis soumis à la distillation fractionnée.

Le produit principal est la *benzine*, qui représente au moins les $\frac{7}{10}$ en poids du liquide total.

La seconde partie de produit, les stries huileuses qui se forment en petite quantité pendant la distillation sur les parties froides de l'appareil, doivent être examinées à part.

Au moyen d'un tube à boule et à robinet, on peut les séparer au fur et à mesure de leur production.

On recueille, de la sorte, directement un liquide huileux, sensiblement incolore, dont la densité est voisine de 1,5. Ce liquide est un mélange de composés iodés

1. Si la quercite est impure et retient notamment des sulfates, il y a, dès les premiers moments de l'attaque, dégagement abondant d'hydrogène sulfuré, reconnaissable à son odeur et à ses propriétés spéciales.

dont la réduction varie depuis l'éther iodhydrique de la quercite ou de la quercitane jusqu'aux dérivés de la quinone ou même du phénol.

La lumière le décompose rapidement.

La majeure partie du produit distille entre 110 et 160 degrés. Soumise de nouveau à l'action de l'acide iodhydrique (30 à 40 parties), saturé au-dessous de zéro, mais en tubes scellés cette fois, puis chauffée vers 200 degrés pendant vingt-quatre heures environ, elle a fourni de l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$.

Enfin le résidu de l'opération resté dans le ballon, peut donner, par un traitement convenable, une certaine quantité de quinone reconnaissable à ses caractères spéciaux. Il y a souvent aussi une quantité variable de quercite inaltérée.

Dans une opération effectuée avec grand soin, en soumettant 16 grammes de quercite à l'action d'environ un kilogramme d'acide iodhydrique saturé à zéro, on a recueilli :

| | | | Quercite. |
|---|---|---|---|
| 1° Benzine $C^{12}H^{6}$ environ | 4cc, | représentant approximativ. | 8gr |
| 2° Phénol et iodophénol, | 1gr | » | 2 |
| 3° Quinon et hydroquinon. | 1,5 | » | 2 |
| 4° Dioxyphénol, oxyquinone et congénères. | 1 | » | 1 |
| 5° Produits iodés, volatils, transformables en hydrure $C^{12}H^{14}$. . | 1 | » | 1 |
| 6° Quercite retrouvée. . | 1 | » | 1 |
| | | Total. . . . | 15 |

De la sorte on a l'équivalent de la presque totalité soit $\frac{14}{15}$ du produit employé. Et comme, d'autre part, les différents liquides présentent tous une forte odeur de carbures benzéniques, la différence de $\frac{1}{16}$ s'explique très facilement.

Les données expérimentales inscrites au tableau ci-dessus ont, en outre, l'avantage de présenter assez exactement, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif, le résumé de l'action de l'acide iodhydrique sur la quercite.

On voit, en somme, que la totalité du produit se retrouve à l'état de benzine ou de phénols voisins de la benzine (Prunier).

**Oxydation.** — L'oxygène libre n'agit pas sur la quercite. Elle paraît même résister à l'action combinée du noir de platine et de l'oxygène humide.

**Acide azotique.** — L'acide nitrique chaud la désagrège en fournissant de l'acide oxalique, sans mélange d'acide mucique.

Un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique transforme la quercite en *nitroquercite*, composé résineux, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

La nitroquercite a été découverte par M. Dessaignes, et comparée par lui à la nitromannite; il a en outre constaté, en même temps, que la solution alcoolique de ce corps régénère la quercite quand on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique.

Sous l'influence combinée de l'acide sulfurique et de l'oxyde de manganèse, la quercite donne de la quinone et de l'hydroquinone, comme le fait l'acide quinique.

**Acide sulfurique.** — L'acide sulfurique concentré forme avec la quercite un acide sulfoconjugué dont le sel de chaux est soluble (M. Dessaignes).

M. Scheibler a récemment étudié le dédoublement de ce corps. Il a retiré une substance sucrée, encore mal connue, et qu'il suppose identique avec la mannite ou la dulcite.

**Alcalis.** — On connaît déjà la combinaison de la quercite avec la baryte, découverte et analysée par M. Dessaignes. Elle répond à la formule $C^{12}H^{12}O^{10},BaO,2HO$.

L'action de la potasse varie suivant la concentration et suivant la température.

M. Dessaignes a constaté que la quercite demeure inattaquée en présence des alcalis caustiques en solution aqueuse, et même à l'ébullition.

Mais, si l'on place la quercite en présence de la potasse fondue, aux environs de 220°, il se produit une réaction tumultueuse.

A 225°, il se dégage beaucoup d'eau et de gaz entraînant des vapeurs d'hydroquinone $C^{12}H^{6}O^{4}$; en même temps on perçoit l'odeur piquante de la quinone.

A 230-240° la matière primitivement blanche passe à la nuance jaune-citron, puis au brun vers 250°.

En même temps, si l'on dispose l'appareil de manière à recueillir les gaz sur le mercure, on voit se dégager de l'hydrogène.

A la fin de l'opération, en sursaturant par un acide tel que l'acide chlorhydrique, on constate la présence des acides acétique, oxaliques, et probablement aussi des acides maloniques et formiques.

En résumé, l'action de la potasse fondante se rapproche beaucoup de l'action de la chaleur seule, si ce n'est qu'on n'obtient pas de corps susceptibles de régénérer la quercite comme $(C^{12}H^{11}O^{9})^{2}$, ou la quercitane $C^{12}H^{10}O^{8}$.

En revanche, la présence de la quinone, de l'hydroquinone, de leur dérivé, la quinhydrone, en même temps que d'un corps $C^{12}H^{6}O^{6}$, acide pyrogallique ou isomère acquiert un grand degré de netteté.

Enfin la période de décomposition proprement dite est caractérisée par la formation des acides oxalique, carbonique, formique et, probablement, malonique et acétique, qui entrent en combinaison avec la potasse.

**Combinaisons salines.** — Avec le chlorure de potassium, la quercite forme une combinaison définie, cristallisée, dont les angles sont différents de ceux de la quercite.

Un autre produit, dans lequel le chlorure de potassium ne se rencontre plus combiné, mais seulement interposé au sein de la quercite, cristallise parfois quand on abandonne au refroidissement une solution chlorhydrique de quercite impure. On obtient alors des cristaux très nets, en octaèdres bien isolés, légèrement opaques.

Ces cristaux, à l'analyse, fournissent une bien petite quantité de matière organique, la presque totalité étant du chlorure de potassium.

Les angles de ces cristaux se rapprochent beaucoup de ceux de la quercite, chacune des deux pyramides de l'octaèdre représentant le pointement à quatre faces formé par les faces $e^1$ et $m$.

Le sulfate de chaux se combine aussi avec la quercite, et en proportions variables.

L'une des combinaisons les plus fréquentes, ou pour mieux dire celle qu'on a observée le plus ordinairement, à cause de sa faible solubilité relative dans l'alcool faible, c'est la combinaison

$$C^{12}H^{12}O^{10},CaO,SO^3$$

avec 1 ou 2 équivalents d'eau.

Il est tout probable que c'est là le sel calcaire à acide organique considéré par Braconnot comme du citrate de chaux.

Dans tous les cas, cette substance est difficile à éliminer complètement dans la préparation de la quercite : aussi n'est-il pas rare d'y rencontrer des traces de soufre.

### DÉRIVÉS OBTENUS AU MOYEN DES ACIDES MINÉRAUX.

La plupart rentrent dans la catégorie des éthers. — Cependant on arrive parfois à des composés jouant un rôle différent ainsi qu'on le verra pour l'acide chlorhydrique. On a vu déjà plus haut les résultats fournis par l'*acide nitrique* et l'*acide sulfurique*, ainsi que par l'*acide iodhydrique*.

**Acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique agit sur la quercite de trois manières différentes :

1° S'il est étendu, il la dissout en grande quantité sans l'attaquer sensiblement, même au bain-marie.

Par évaporation, on retrouve la quercite cristallisée, en sorte que c'est par excellence l'agent de dissolution et de purification pour ce corps.

2° Si l'on emploie de l'acide concentré, l'attaque se produit, et l'on obtient les premiers termes de la substitution de l'acide chlorhydrique aux éléments de l'eau.

3° Mais avec l'acide au maximum de concentration (saturé à zéro et au-dessous), l'attaque précédente, outre qu'elle devient plus profonde, s'accompagne d'une déshydratation de la quercite, de sorte que l'on arrive à la *quercitane*, ou plutôt à ses dérivés chlorhydriques. Commençons par les éthers de la quercite.

### **Quercite monochlorhydrique.** $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)$.

Quand on chauffe au bain-marie pendant plusieurs jours en tubes scellés de la quercite avec un excès d'acide saturé vers 10°, le liquide ne change pas d'aspect.

En évaporant à froid dans le vide, l'eau et l'acide en excès, on voit se produire une abondante cristallisation de quercite.

L'eau mère diluée abandonne à l'éther une petite quantité d'un corps blanc, grenu, cristallin, qui offre la composition centésimale de la quercite monochlorhydrique.

Ce composé est soluble dans l'éther et l'alcool. Ce dernier l'attaque à chaud, de même que l'eau.

Son point de fusion est situé vers 198°.

### **Quercite trichlorhydrique**, $C^{12}H^2(H^2O^2)^2(HCl)^3$.

Au lieu de chauffer au bain-marie, si on élève la température, la substitution chlorhydrique s'accentue; en outre la liqueur cesse d'être incolore; elle rougit, brunit, ou même noircit d'autant plus que l'acide employé est plus concentré et la température plus élevée.

On chauffe de préférence de 120 à 140 degrés, attendu qu'à partir de 150 degrés et au delà, il se produit de fréquentes explosions.

Au bout de douze heures de chauffe à 115 degrés, on ouvre les tubes, on distille les $\frac{4}{5}$ de l'acide en excès, on étend d'un peu d'eau et l'on épuise par l'éther, qui s'empare d'un composé légèrement teinté.

Ce corps cristallise par évaporation en longues aiguilles aplaties dont la couleur se fonce au contact de l'air.

Ce produit est fusible vers 155 degrés.

### **Quercite pentachlorhydrique**, $C^{12}H^2(HCl)^5$.

Pour arriver au composé saturé d'acide chlorhydrique, on réitère l'action de l'acide sur le produit trichlorhydrique ci-dessus d'une part, et d'autre part, sur le liquide qui reste après le traitement par l'éther.

Dans le premier cas on obtient, toujours au moyen de l'éther, un produit cristallisé en longues aiguilles minces, d'un jaune clair, fusibles à + 102° environ.

Ce composé est entièrement exempt d'oxygène.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

La composition centésimale s'accorde complètement avec celle de la quercite pentachlorhydrique. En outre, il n'est pas sans intérêt de remarquer que sa formule brute $C^{12}H^7Cl^5$ le rapproche de très près de l'hexachlorure $C^{12}H^6Cl^6$ découvert par Mitscherlich.

### **Quercitane monochlorhydrique**, $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(HCl)$.

L'eau mère qui a fourni la quercite monochlorhydrique, trichlorhydrique, ou pentachlorhydrique, après épuisement par l'éther, retient encore un produit organique chloré, beaucoup plus stable que les précédents, et qu'on sépare facilement en évaporant et reprenant au moyen de l'alcool absolu dans lequel il est soluble.

Ce produit est la quercitane monochlorhydrique.

C'est un corps incristallisable, visqueux, déliquescent et de saveur sucrée.

## QUERCITANE.

Dans le traitement de la quercite par l'acide chlorhydrique concentré, le produit principal est donc la quercitane monochlorhydrique, dont la quantité représente au moins les deux tiers de la quercite employée. Sa formation aux dépens de la quercite peut se représenter par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + HCl - 2(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^3(HCl)}_{\text{Quercitane monochlorhydrique.}}$$

Saponifié par l'eau de baryte, puis neutralisé exactement par l'acide sulfurique, le composé ci-dessus fournit, par évaporation convenable, un corps sensiblement incolore et incristallisable : c'est la quercitane.

**Propriétés.** — Cette substance, légèrement déliquescente, est soluble en presque totalité dans l'alcool (le résidu est de la quercite).

C'est un corps neutre, incolore, soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, mais assez avide d'eau pour s'hydrater, quand on abandonne à elle-même une solution de cette substance dans l'alcool à 85° et même 90° C.

La quercitane est dextrogyre, son pouvoir rotatoire est notablement inférieur à celui de la quercite.

Ce n'est pas seulement sous l'influence de l'acide chlorhydrique que la quercite se déshydrate pour donner de la quercitane. La formation des éthers acétiques, butyriques, etc., de la quercite (Voir plus loin) fournit aussi une quantité appréciable de dérivés de la quercitane.

### Éthers de la quercitane.

Ces éthers sont formés en vertu de l'équation génératrice suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^4}_{\text{Quercitane.}} + mA - m(H^2O^2),$$

dans laquelle A représente un acide monobasique et $m$ un coefficient qui peut varier de 1 à 4.

Il est vraisemblable que la substitution paire (2 ou 4 équivalents) pourrait être rapportée à des éthers de la quercitane $C^{12}H^{10}O^8$, et non la quercite, ainsi que l'a fait M. Homann.

Chaque fois, en effet, qu'on régénère par saponification la quercite de ses com-

posés acétiques, ou mieux butyriques (plus particulièrement les termes élevés), on obtient, en même temps que la quercite, un composé incristallisable, offrant les propriétés de la quercitane, et dont la proportion est d'autant plus grande que l'éther qui lui a donné naissance a été plus longuement soumis à l'action de la chaleur, et aussi que la saponification a été menée plus rapidement.

**Acide bromhydrique.** — L'action de cet acide intermédiaire, comme toujours, entre l'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique, se rapproche cependant davantage du dernier.

La quercite se dissout facilement dans l'acide bromhydrique concentré.

A + 100°, on peut chauffer quatre à cinq jours sans que le liquide change d'aspect.

Il est probable que dans ces conditions il y a formation de monobromhydrine et de quercitane monobromhydrique. Ce parallélisme avec l'acide chlorhydrique ne se poursuit pas dès qu'on élève la température au delà de 100°.

De 125° à 150° on voit apparaître la benzine et le phénol à l'état de traces, mais surtout les dérivés bromés de la quinone. A partir de 160°, en tubes scellés, la solution noircit et se carbonise de plus en plus.

## COMBINAISONS DE LA QUERCITE AVEC LES ACIDES ORGANIQUES.

La quercite se combine aux acides organiques pour donner des éthers, dont les premiers types ont été découverts par M. Berthelot.

Plus récemment, la formation des éthers pentacétique et pentabutyrique de la quercite, rapprochée de celle de l'éther pentachlorhydrique et de la nitroquercite de M. Dessaignes, ont fixé la valence alcoolique quintuple de la quercite, qui prend rang définitivement parmi les alcools pentatomiques.

Ces composés s'obtiennent par des procédés entièrement comparables à ceux qui ont servi à préparer les éthers du même genre avec la glycérine, la mannite, etc.

La formule générale de la production des éthers de la quercite est la suivante :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5} + nA - nH^{2}O^{2};$$

dans laquelle A représente un acide monobasique (acétique, butyrique, stéarique, benzoïque, etc., auxquels on peut ajouter les acides chlorhydrique et nitrique).

$n$ variant de 1 à 5; avec tendance assez marquée à présenter des équilibres stables pour $n = 1, 3, 5$.

Les acides bibasiques (sulfurique, tartrique) fournissent des résultats analogues.

On connaît, quant à présent, avec l'acide acétique :

1° L'**éther monacétique** . . . . . . . . . . . . . . . $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})$

2° L'**éther triacétique** . . . . . . . . . . . . . . . $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$

3° L'**éther pentacétique** . . . . . . . . . . . . . . $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$

Ces composés acétiques ont été obtenus antérieurement aux travaux publiés sur ce sujet en Allemagne.

L'acide butyrique a donné également :

1° L'**éther monobutyrique** . . . . . . . . . . . . . $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^8H^8O^4)$

2° L'**éther tributyrique**. . . . . . . . . . . . . . . $C^{12}H^2(H^2O^2)^2(C^8H^8O^4)^3$

3° L'**éther pentabutyrique**. . . . . . . . . . . . $C^{12}H^2(C^8H^8O^4)^5$

La quercite fournit aussi des éthers à acides différents. C'est ainsi que quand elle est soumise à l'action du chlorure acétique en excès, elle donne un mélange de *pentacétine* $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5$ et d'*acétochlorhydrine* $C^{12}H^2(HCl)C^4H^4O^4)^4$ (Prunier).

On connaît encore :

La **quercite dibenzoïque** $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^{14}H^6O^4)^2$, décomposable en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique avec formation d'éther benzoïque (M. Berthelot).

La **quercite distéarique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^{36}H^{36}O^4)^2$.

La **quercite tétratartrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^8H^6O^{12})^4$.

Ces trois éthers ont été préparés par M. Berthelot, dès l'année 1856.

Enfin la quercite, comme les autres alcools polyatomiques, se prête à la décomposition de l'acide oxalique, avec formation d'acide formique et de dérivés éthérés complémentaires (M. Lorin).

# CHAPITRE II

## BERGÉNITE

Formule { Équiv. $C^{16}H^{10}O^{10} + H^2O^2$ ou $C^{16}(H^2O^2)^5$
{ Atom. $C^8H^5(OH^5)$.

Synonyme : *Bergenin.*

En 1850, dans un travail sur le *Bergenia Siberica*, M. Garreau a isolé une substance cristallisée qu'il étudia sommairement sous le nom de *bergenin*. Il reprit cette étude en 1880, de concert avec M. Machelard, modifia la préparation, fit l'analyse du produit et reconnut une partie de ses caractères.

M. Morelle a dernièrement poursuivi et développé ces recherches, il a fixé l'équivalent et la fonction de la nouvelle substance, qui vient se placer à côté de la pinite et de la quercite, en qualité d'alcool pentatomique, sous le nom de *bergénite*.

Sa teneur en carbone s'écarte beaucoup de ce qu'on rencontre chez les autres principes sucrés.

### PRÉPARATION.

La seule difficulté consiste à se débarrasser de la substance tannique qui accompagne la bergénite dans la racine de la plante. On peut, ou bien enlever ce tanin par l'éther aqueux (M. Garreau), ou le précipiter par l'albumine dont l'excès est éliminé ensuite par coagulation, ou encore au moyen de l'acétate neutre de plomb qui reste sans action sur la bergénite (M. Morelle). En tout cas, la bergénite reste en solution ; il suffit de concentrer et de laisser cristalliser.

On purifie par recristallisation dans l'alcool.

Rendement : 8 à 10 grammes par kilogramme de racines fraîches.

### PROPRIÉTÉS.

Petits cristaux très réfringents appartenant au système orthorhombique, avec hémiédrie gauche.

La bergénite est lévogyre. Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -51°,36$ à peu près. (M. Morelle.)

Elle est soluble dans l'alcool et l'eau, insoluble dans l'éther et la benzine.

Densité 1,5445.

## RÉACTIONS.

Chauffée, la substance éprouve vers 130° la fusion aqueuse et commence à se décomposer vers 230°.

La bergénite s'oxyde en solution alcaline. L'acide nitrique, à l'ébullition, la convertit en acide oxalique.

L'acétate neutre de plomb ne la précipite pas, mais, avec l'acétate basique, on obtient le composé $C^{16}H^{10}O^{10}(PbO.HO)^{3}$.

L'acide sulfurique ne paraît pas fournir de dérivé sulfoconjugué.

La bergénite est douée de propriétés réductrices : en solution alcaline, elle absorbe l'oxygène de l'air. (M. Morelle.)

## ÉTHERS.

La bergénite se combine aux acides pour donner naissance à des éthers qui établissent la fonction d'alcool pentatomique. (M. Morelle.)

On a préparé jusqu'à présent :

La **bergénite monoacétique** $C^{16}H^{8}O^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$;
La **bergénite triacétique** $C^{16}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$;
La **bergénite pentacétique** $C^{16}\quad(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$;
La **bergénite monovalérique** $C^{26}H^{8}O^{8}(C^{10}H^{10}O^{4})$;
La **bergénite tribenzoïque** $C^{16}H^{4}O^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})^{3}$.

Il est regrettable que la constitution de cet alcool soit encore inconnue.

---

## BIBLIOGRAPHIE


Berthelot. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II.
Berthelot. — *Comptes Rendus*, t. XLI, p. 452 et t. XLV, p. 268.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVI, p. 66.
Braconnot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXVII, p. 392.
Dessaignes. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, p. 103.
Dessaignes. — *Comptes Rendus*, t. XXXIII, p. 462.
Garreau et Machelard. — *Comptes Rendus*. Décembre 1880, p. 942.
Garreau. — *Journ. de Méd., Chirurg. et Pharm. militaires*. 1850, p. 313.
Homann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 301.
Morelle. — *Thèses de l'École de Pharmacie de Nancy*. — Sur la Bergénite, 1882.
L. Prunier. — *Thèses de la Faculté des sciences de Paris, Recherches sur la quercite*. 1878.
De Sénarmont, cité par Rammelsberg. — *Die neusten Forschungen in der Kryst. Chem.*, p. 224, 1857.
Scheibler. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1872, p. 843.

# LIVRE VI

## ALCOOLS HEXATOMIQUES

Syn. : *Hexalcools*.

Les alcools hexatomiques jusqu'à présent connus, appartiennent tous au groupe des principes sucrés. Mais tous les sucres ne sont pas nécessairement et uniquement des alcools ainsi du reste qu'il est naturel de le prévoir, eu égard à la superposition des fonctions si facile et si probable dans un groupe de corps hexavalents.

On peut même dire que les principes sucrés ne sont pas tous hexavalents. Sans remonter jusqu'à l'érythrite et à la glycérine, on a vu dans le chapitre précédent que la pinite et la quercite, qui figurent au nombre des sucres, présentent un excès d'hydrogène sur l'oxygène, $C^{12}H^{12}O^{10}$.

Ce rapprochement une fois indiqué pour n'y plus revenir, nous dirons encore que le dernier décrit des alcools pentatomiques, la bergénite avec sa formule $C^{16}H^{10}O^{10}$, s'écarte notablement du type habituel dans les sucres, c'est-à-dire des composés saturés, à moins qu'on ne le fasse remonter à un alcool octovalent hypothétique $C^{16}H^{16}O^{16}$ dont il représenterait un anhydride. Sa constitution, encore inconnue, ne permet pas d'insister.

L'étude des alcools hexatomiques forme donc un chapitre dans l'étude des sucres dont il faut ici résumer les généralités.

Quant aux sucres proprement dits, l'un de leurs principaux caractères communs est de renfermer 12 équivalents de carbone, ou un multiple de ce nombre.

On sait que les relations générales du groupe dans son entier, ainsi que la fonction chimique des types principaux, ont été découvertes et indiquées par M. Berthelot, en 1860, et exposées d'une manière circonstanciée en 1861, dans ses Leçons professées devant la Société chimique de Paris.

Nous avons déjà, dans les préliminaires, rappelé comment a été constituée cette famille de composés d'importance capitale.

Chapitre I. — 1° Nous procéderons dans leur étude en commençant par ceux d'entre eux qui contiennent un excès d'hydrogène par rapport à l'oxygène de l'eau.

Mannite,
Dulcite,
Sorbite,

Isodulcite,
Rhamnégite,
Perséite.

Ils ont tous pour formule commune $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Ces composés, principalement les deux premiers, qui ont été l'objet d'études plus approfondies, constituent les types des alcools hexatomiques saturés. On peut, théoriquement, suivre leur filiation régulière à partir des carbures $C^{12}H^{14}$, en se reportant à l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite et sur la dulcite.

Chapitre II. — 2° Viennent ensuite les sucres répondant à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. L'excès d'hydrogène a disparu : ce sont les *glucoses*. Un grand nombre d'isomères répondent à cette formule.

Les uns fermentent au contact de la levure de bière comme :

Le glucose ordinaire ou dextrose,
Le lévulose,
Le galactose,

auxquels on peut ajouter le *mannitose* et le *dulcitose*, dérivés de la mannite et de la dulcite, ainsi qu'il sera dit au groupe des glucoses.

D'autres glucoses ne fermentent pas en présence de la levure, tels sont :

La sorbine,
L'eucalyne,
L'inosine,
Les damboses, etc.

Chapitre III. — Enfin les *saccharoses*, répondant à la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$.

Sucre de canne ou saccharose proprement dite,
Mélitose,
Mélézitose,
Tréhalose ou mycose,
Lactose ou sucre de lait,
Maltose.

Ces composés doivent être envisagés comme dérivés des glucoses par doublement de la molécule sucrée. Ce sont des disaccharides.

Chapitre IV. — Au lieu de deux molécules, si l'on en condense plusieurs, on aura les *polysaccharides*.

D'autres dérivés des glucoses auxquels on réserve habituellement le nom de *glucosides*, extrêmement répandus dans la nature, représentent les combinaisons du glucose avec les substances les plus diverses. Ces composés sont plus ou moins voisins des éthers proprement dits.

Tel est le cadre qui nous servira dans notre description des principes sucrés. Il est basé sur les considérations tirées des fonctions des différents composés.

Un autre mode de classification pourrait être déduit de l'observation des réactions communes aux divers groupes de matières sucrées.

Ce système est loin, dans l'état actuel de la science, d'avoir la portée du précédent et de se prêter aux mêmes généralisations. Il n'est cependant pas dépourvu d'importance, et nous en donnerons une idée, en même temps qu'une ébauche, en indiquant ici les deux séries établies dans les principes sucrés en se basant sur le résultat de leur oxydation au moyen de l'acide nitrique.

La formation des acides saccharique ou mucique, sous l'influence de l'acide azotique, est un caractère général et de nature à préciser l'isomérie dans les différents sucres.

M. Berthelot a montré qu'à cet égard, les sucres et leurs dérivés se partagent en deux séries se correspondant terme pour terme, qui viennent se placer l'une derrière la mannite, l'autre derrière la dulcite.

| Principes qui fournissent seulement de l'acide saccharique. | Principes qui fournissent de l'acide mucique. |
|---|---|
| Mannite. . . . . . . . . . . . . | Dulcite. |
| Glucose ordinaire, Lévulose. . . | Galactose. |
| Sucre de canne, Maltose. . . . . | Lactose. |
| Tréhalose, Mélézitose. . . . . . | Mélitose. |
| Saccharine, | |
| Dextrine . . . . . . . . . . . . | Gommes solubles. |
| Amidon, ligneux, etc. . . . . . | Gommes insolubles, mucilages, etc. |

Ces relations méritent grande attention, surtout comme point de départ pour des recherches ultérieures.

Il n'est point inutile, non plus, de mentionner, à côté des acides saccharique et mucique, la formation d'autres acides à molécule moins élevée, traduisant la dislocation progressive de l'édifice chimique qui correspond aux substances sucrées.

Les plus importants de ces acides sont évidemment l'acide tartrique, et l'acide oxalique qui, avec l'acide carbonique, constitue le terme ultime des réactions.

La proportion de l'acide tartrique offre un intérêt spécial, eu égard aux questions de pouvoir rotatoire qui s'y rattachent. Mais il y a lieu de distinguer très soigneusement, à ce point de vue, l'acide ordinaire, l'acide racémique, l'acide inactif, etc.

Nous donnons ci-dessous un tableau résumant les expériences de M. Hornemann sur les proportions relatives d'acide ordinaire et d'acide racémique qu'il a rencontrées dans l'oxydation de certaines substances sucrées ou dérivées des sucres. Les chiffres inscrits ci-dessous n'indiquent rien sur la quantité absolue de l'acide tartrique produit. Ils font connaître seulement, dans cette formation d'acide tartrique, les proportions relatives de l'un et de l'autre.

Encore faut-il se rappeler que l'acide tartrique peut lui-même passer à l'état d'acide racémique.

C'est donc une indication première qu'il serait bon, comme on voit, de compléter et de vérifier par la suite.

| | 100 parties d'acide tartrique formé renferment: | |
|---|---|---|
| | Acide tartrique ordinaire | Acide racémique |
| Glucose. . . . . . . | 100 | |
| Lévulose. . . . . . . | | 100 |
| Saccharose. . . . . . | 59,7 | 40,3 |
| Lactose. . . . . . . | 55,4 | 44,6 |
| Gomme. . . . . . . | 63,0 | 37,0 |
| Amidon. . . . . . . | 100,0 | |
| Acide saccharique. . | 72,6 | 27,4 |
| Acide mucique. . . . | | 100.0 |

# CHAPITRE I

## § I.

## MANNITE

Formule { Équiv. $C^{12}H^{14}O^{12}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6}$
Atom. $\text{Є}^{6}H^{8}(\text{Ѳ}H)^{6}$.

La mannite est un principe sucré qui se rencontre dans un grand nombre de plantes. On l'a signalé dans les frênes d'abord (*Fraxinus*), dans le *Syringa*, les *Ligustrum*, l'*Olea europæ*, le *Cyclamen europæum*, la *Scorzonera hispanica*, le *Cannella alba*, le *Pinus larix*, etc. Enfin dans nombre de champignons et d'algues. C'est un des produits de la fermentation visqueuse, etc.

La mannite a été isolée par Proust, en 1806. Sa composition centésimale est due à Liebig. Il lui assignait pour formule $C^{6}H^{7}O^{6}$, qui est, en équivalents, l'expression la plus simple qui puisse représenter les chiffres fournis par l'analyse.

Puis M. Strecker, en 1849, a préparé la mannite nitrique.

M. Berthelot, en 1856, a publié sur la mannite une remarquable étude, au courant de laquelle il a reconnu la fonction chimique de cette substance, et préparé un grand nombre de dérivés éthérés de toute espèce.

C'est à partir de ce moment que la mannite est devenue un type autour duquel s'est formé tout un groupe de composés analogues.

Plus récemment, la constitution de la mannite a été éclairée, et sa formule fixée par les travaux de MM. Erlenmeyer et Wanklyn. Enfin son histoire chimique a reçu des développements nouveaux, dus aux travaux de MM. G. Bouchardat, Vignon, Loir, Claesson, Ad. Fauconnier, etc.

### PRÉPARATION.

M. Linnemann a fait voir qu'on peut obtenir la mannite, par synthèse partielle, en hydrogénant le sucre interverti au moyen de l'amalgame de sodium.

Depuis on l'a obtenue par le même moyen à partir du glucose seul (M. G. Bouchardat) ou du lévulose seul (M. Krusemann) :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^{2} = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Cette origine, par voie d'hydrogénation, ne s'écarte peut-être pas beaucoup du procédé naturel, si l'on en juge, du moins, par la fermentation visqueuse qui en produit des quantités notables. On sait que cette fermentation s'établit dans les liquides sucrésacides, sous l'influence d'un microbe spécial (fig.) 25. (M. Pasteur.) La matière visqueuse peut se produire seule, et indépendamment de la mannite, mais alors le microbe est différent, au moins par l'aspect.

Les deux variétés de fermentation visqueuse sont le plus ordinairement coexistantes dans le même liquide. La solution visqueuse elle-même (*viscose* de M. Béchamp), purifiée et desséchée à 140°, présente la composition centésimale de l'amidon, et le pouvoir rotatoire de l'amidon soluble.

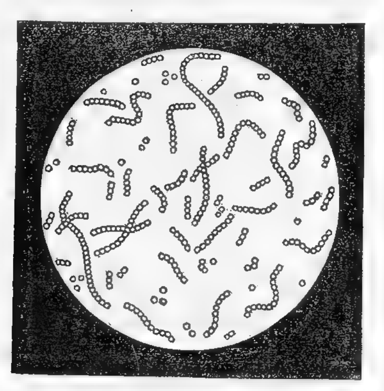


Fig. 25. — Microbe de la fermentation visqueuse.

Mais la préparation habituelle de la mannite a pour point de départ la manne de frêne, c'est-à-dire le produit exsudé par diverses espèces de frênes.

Le procédé Ruspini, que l'on suit fréquemment, consiste à dissoudre 3 kilogrammes de manne dans 1 kilogramme et demi d'eau à laquelle on ajoute un blanc d'œuf; on délaye, puis on porte à l'ébullition.

L'albumine se coagule en clarifiant le liquide. On passe sur une chausse de laine. Par refroidissement, on obtient une masse cristalline.

Ces cristaux sont exprimés pour séparer l'eau mère; on les délaye ensuite dans un peu d'eau froide, puis on exprime à nouveau. Enfin on redissout à chaud dans l'eau en présence du noir animal, on filtre bouillant et on laisse cristalliser.

Récemment, M. Thörner a proposé d'épuiser par l'alcool bouillant l'*Agaricus integer*, qui contient jusqu'à 20 pour 100 de mannite.

En tout cas, il est bon de la faire cristalliser à nouveau dans l'alcool.

## PROPRIÉTÉS.

La mannite cristallise en aiguilles, généralement cannelées, appartenant au système orthorhombique (Schabus).

Angles principaux :

$$mm = 129°29' \quad e^1e^1 = 125° 3' ; \quad g^3g^3 = 93°19' \quad e^{3/2}e^{3/2} = 151° 53'.$$

On observe ordinairement la combinaison des formes $m^1, g^1g^3, h^1, e^1e^{3/2}$.

Clivage facile suivant $g^1$, moins net suivant $h^1$.

La densité de la mannite est de 1,52.

Son pouvoir rotatoire est très faible, et même, pendant longtemps, on a admis que ce pouvoir était nul. Il résulte des observations de MM. Loir, Vignon, et, en dernier lieu, de M. G. Bouchardat, que la mannite dévie un peu à gauche :

$$[\alpha]_D = -0^\circ 15'.$$

La mannite se dissout bien dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent environ 15,6 à la température de 18°. Elle est plus soluble à chaud, et les solutions présentent souvent le phénomène de la sursaturation.

Elle est peu soluble dans l'alcool froid. Il faut environ 1400 parties d'alcool absolu pour une partie de mannite. Elle est insoluble dans l'éther.

Chauffée, la mannite fond vers +166° en un liquide incolore qui cristallise par refroidissement, mais qui peut rester à l'état liquide jusque vers 140°.

## RÉACTIONS.

Si l'on maintient l'action de la chaleur, on peut sublimer partiellement la mannite, mais, à partir de 200°, elle entre en ébullition et se transforme partiellement en mannitane :

$$C^{12}H^{14}O^{12} - H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Mannitane.}}$$

Jusqu'à 250°, la mannite ne s'altère pas, ou du moins on peut la faire recristalliser dans l'eau. Au delà, on voit la matière noircir, se boursoufler et laisser un résidu charbonneux.

**Hydrogène.** — Par distillation en présence d'une solution concentrée d'acide iodhydrique, la mannite se change en iodhydrate d'hexylène $C^{12}H^{13}I$. En se plaçant dans les conditions les plus favorables, on obtient le rendement théorique en quelque sorte.

Cette réaction, des plus intéressantes, découverte en 1863 par MM. Erlenmeyer et Wanklyn, a non seulement fixé la formule de la mannite et montré le carbure d'hydrogène auquel elle se rattache, elle a, en outre, été le point de départ de presque toutes les découvertes ultérieures, relatives à la constitution des alcools polyatomiques :

$$C^{12}H^{15}O^{12} + 11(HI) = C^{12}H^{12}(HI) + 6(H^2O^2) + 5I^2.$$

L'iodhydrate d'hexylène, à son tour, soumis en tubes scellés à l'action d'un grand excès d'acide saturé, perd son iode, qui est remplacé par de l'hydrogène, et l'on a définitivement l'*hydrure d'hexylène* $C^{12}H^{14}$.

**Oxygène.** — Sous l'influence du noir de platine, l'oxygène attaque la mannite et fournit plusieurs composés intéressants, parmi lesquels M. Gorup-Bezanez a signalé le *mannitose*, ou aldéhyde mannitique, et l'acide *mannitique*, monobasique, régu-

lièrement formé aux dépens du précédent, à la manière de l'aldéhyde ordinaire donnant naissance à l'acide acétique. Ces formations caractérisent avec netteté la fonction alcoolique de la mannite, en même temps que le mannitose, qui est doué des propriétés générales des glucoses, sert à éclairer la fonction chimique de ces corps importants. On a donc :

$$C^{12}H^{14}O^{12} + O^2 = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^2)(-)}_{\text{Mannitose.}} + (H^2O^2)$$

Et

$$C^{12}H^{14}O^2 + 2(O^2) = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{14}}_{\text{Acide mannitique.}}$$

Ou encore :

$$\underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^2)(-)}_{\text{Mannitose.}} + O^2 = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^2)(O^2)}_{\text{Acide mannitique,}}$$

En présence de l'acide nitrique, l'oxydation est plus profonde, la mannite fournit de l'acide saccharique, bibasique et tétralcoolique, en même temps que divers autres produits :

$$\underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Mannite.}} + 2(O^4) = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)(O^4)}_{\text{Acide saccharique.}} + 2(H^2O^2)$$

Il se forme également un peu d'acide tartrique.

En présence d'un grand excès nitrique, on obtient de l'acide oxalique comme produit principal. Ici, comme dans les cas analogues, la molécule sucrée se disloque et se sépare en plusieurs noyaux en $C^4$.

Le permanganate de potasse en liqueur alcaline change la mannite en acides formique, oxalique et tartrique (Hecht et Iwig).

**Ferments.** — M. Berthelot a montré que la mannite est susceptible de fermenter, avec production d'alcool en proportion notable, quand on l'abandonne pendant quelques semaines, à la température de 40°, avec de la craie et du fromage blanc, ou des substances organiques azotées, comme du tissu pancréatique, de l'albumine, etc.

Il y a en même temps dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène,

$$C^{12}H^{14}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 2(C^2O^4) + H^2.$$

On constate simultanément la formation de petites quantités d'acides lactique, butyrique, acétique.

Il ne se développe pas de levure de bière, mais divers autres microbes.

A aucun moment de l'opération il n'a été possible de caractériser la présence des glucoses.

D'autre part, si l'on met la mannite en contact prolongé avec les tissus du testicule, à l'air libre, on voit au bout de quelques semaines, et sous l'influence de certains microbes, apparaître une substance sucrée fermentescible et lévogyre, analogue au lévulose.

Dans ces temps derniers, M. Fitz, qui a, comme on sait, publié une série de recherches sur les diverses fermentations des alcools polyatomiques, a fait connaître quelques-uns des microbes dont l'action paraît s'accorder d'une manière remarquable avec les résultats observés par M. Berthelot.

C'est ainsi que dans des solutions aqueuses de mannite, additionnées de sels convenables et principalement de carbonate de chaux ou de différents sels calcaires, il a vu un *bacillus* en forme de massue provoquer la fermentation alcoolique de la mannite avec production d'acide formique et trace d'acide succinique.

Le *bacillus butylicus* donne de l'alcool butylique normal, de l'acide butyrique et des traces d'acides lactique et succinique.

Le *bacillus amylobacter* fournit de l'acide butyrique, d'après M. Van Tieghem.

Enfin le *bacillus œthylicus* paraît aussi se développer rapidement sur les solutions aqueuses de mannite.

**Alcalis.** — Avec les bases puissantes telles que potasse, chaux, baryte, strontiane, magnésie, oxyde de plomb, la mannite forme des combinaisons plus ou moins bien définies.

La chaux se dissout dans une solution aqueuse de mannite et mieux à froid qu'à chaud (MM. Riegel, Ubaldini, Hirzel). Avec l'oxyde de plomb, on a obtenu deux combinaisons :

$$C^{12}H^{10}Pb^{4}O^{12}$$
$$C^{12}H^{8}Pb^{5}O^{12}.$$

On les prépare au moyen de l'acétate de plomb ammoniacal, qui précipite les solutions concentrées de mannite, alors que l'acétate tribasique de plomb ne produit aucun trouble. (M. Favre.)

L'ammoniaque est sans action sur la mannite.

Les alcalis ne l'attaquent pas jusqu'à 100°, mais en élevant la température on obtient :

Avec la potasse fondante, un mélange de formiate, d'acétate et de propionate, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

Avec la chaux il se forme un mélange liquide et empyreumatique qui passe à la distillation. Dans ce produit complexe, un composé répondant à la formule $C^{12}H^{12}O^{2}$ a été signalé par M. Fremy sous le nom de *métacétone*.

**Acides.** — La mannite, chauffée à 100° avec l'acide sulfurique, se combine avec lui sans se colorer sensiblement. On obtient de la sorte principalement les acides sulfoconjugués *mannitodisulfurique* (M. Berthelot), $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(S^{2}H^{2}O^{8})^{2}$ bibasique.

Et *mannitotrisulfurique* (MM. Knop et Schnedermann), $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(S^{2}H^{2}O^{8})^{3}$ tribasique.

En faisant réagir à froid sur la mannite la chlorhydrine sulfurique, M. Claesson a obtenu dans ces derniers temps les termes élevés de la série et notamment :

L'acide *mannito tétrasulfurique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(S^{2}H^{2}O^{8})^{4}$ ;

Et l'acide *mannito hexasulfurique* $C^{12}H^{2}(S^{2}H^{2}O^{8})^{6}$.

Tous les deux sont fortement acides et dextrogyres.

L'acide phosphorique donne avec la mannite un acide *mannitophosphorique* dont le sel de chaux est soluble.

On peut encore mentionner l'acide *mannitoborique* de M. Klein, qui se prépare en chauffant la mannite et l'acide borique à une température voisine de 150°.

Sous l'influence du perchlorure de phosphore employé en excès, M. Bell a obtenu un composé de formule $C^{12}H^{6}Cl^{4}$.

La mannite ne réduit pas la liqueur cupropotassique, même après avoir bouilli avec l'acide sulfurique dilué (M. Wittstein).

La mannite décompose l'acide oxalique en formant de l'acide formique (M. Lorin) et, dans les produits de réduction de l'acide formique agissant sur la mannite, M. Henninger a signalé un composé bouillant vers 150° dans le vide et dont la formule serait $C^{12}H^{10}O^{6}$.

---

Enfin, la distillation sèche, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, a fourni à MM. Scichilone et Dennaro une substance amère, volatile et très toxique qui répond à la formule $C^{12}H^{8}Az^{2}$ : c'est la *mannitine*.

## ÉTHERS DE LA MANNITE

Nous avons déjà signalé, à propos des combinaisons de la mannite avec l'acide sulfurique, avec l'acide phosphorique, l'acide borique, etc., des dérivés qui rentrent dans la catégorie des éthers, mais presque tous sont des composés à fonction mixte et même dans lesquels la fonction acide paraît prédominante.

Nous allons maintenant nous occuper des éthers proprement dits de la mannite.

Une première remarque générale, c'est que dans la plupart des cas, il ne se produit pas seulement les éthers de la mannite, formés régulièrement d'après les lois formulées à propos des alcools multivalents, conformément à l'algorithme

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + mA - m(H^{2}O^{2})$$

dans lequel $m$ variant de 1 à 6 (puisque la mannite est hexatomique), A représente un acide monoatomique.

En dehors de ces éthers réguliers de la mannite, on constate une autre série d'éthers, contenant $(H^{2}O^{2})$ de moins que les corps ci-dessus, auxquels ils correspondent terme pour terme.

On se trouve en présence de deux séries d'éthers, les uns se rapportant à la mannite, les autres à son anhydride, la mannitane, qui fonctionne comme alcool polyatomique d'un ordre moins élevé.

Dès lors, les éthers mannitaniques représentent les anhydrides des éthers mannitiques correspondants ; saponifiés, ils reproduisent la mannitane.

Plusieurs de ces composés ont été rencontrés dans la nature.

ÉTHERS DES ACIDES MINÉRAUX

## Mannite hexanitrique.

$C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{6}$.

Elle a été découverte par MM. Domonte et Menard.

Sa véritable composition et sa formule ont été fixées par M. Strecker.

On soumet la mannite à l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, et au bout d'un quart d'heure environ on traite par une grande quantité d'eau, qui laisse l'éther insoluble. On lave et l'on exprime.

On purifie par des cristallisations dans l'éther ou dans l'alcool.

La mannite hexanitique se présente sous forme d'aiguilles blanches, soyeuses.

Point de fusion 70°. Pouvoir rotatoire $[\alpha]^{D} = +42°2$. (M. G. Bouchardat.)

Chauffée avec ménagement, la nitromannite se détruit en produisant une flamme livide et des vapeurs nitreuses (M. Sobrero).

Chauffée brusquement, ou sous le choc du marteau, elle détone à la manière des fulminates.

Le sulfhydrate d'ammoniaque la réduit en régénérant la mannite, ainsi qu'il en est pour la nitroquercite (M. Dessaignes).

La mannite monochlorhydrique, ainsi que les éthers haloïdes de la mannite actuellement connus, ont été découverts par M. G. Bouchardat.

## Mannite monochlorhydrique.

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}(HCl)$.

Elle s'obtient par saponification partielle de la mannite dichlorhydrique au moyen de l'eau bouillante.

Ce corps est incristallisable et se décompose en présence de l'eau.

## Mannite dichlorhydrique.

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)^{2}$.

On la prépare en chauffant à 100°, pendant 15 heures, de la mannite avec 15 parties d'acide chlorhydrique saturé à 0°. Le produit est évaporé sous une cloche

en présence de chaux et d'acide sulfurique. Au bout de un à deux mois, la mannite dichlorhydrique cristallise en longues paillettes que l'on fait recristalliser dans l'eau tiède et qu'on décolore par le noir animal.

Prismes rhomboïdaux obliques.

Point de fusion $+174^{\circ}$.

Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -3^{\circ},75$.

Cet éther est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante qui le décompose, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

## Mannite monobromhydrique.

$C^{12}H^2(H^2O^2)^5(HBr)$.

S'obtient comme la mannite monochlorhydrique, c'est-à-dire par le traitement à l'eau bouillante de la mannite dibromhydrique.

## Mannite dibromhydrique.

$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)^2$.

On la prépare au moyen de l'acide bromhydrique concentré, de la même manière que la mannite dichlorhydrique.

Petits cristaux fusibles vers $178^{\circ}$ en se décomposant.

Insolubles dans l'alcool, l'éther et l'eau froide.

Solubles dans l'eau bouillante et dans l'acide bromhydrique.

M. G. Bouchardat a décrit, en outre, des éthers chloronitriques et bromonitriques saturés.

## Mannite chloronitrique.

$C^{12}H^2(HCl)^2(AzHO^6)^4$.

S'obtient quand on traite la mannite dichlorhydrique par un mélange d'acides azotique et sulfurique.

Le produit précipité par l'eau est repris par l'alcool bouillant.

Fines aiguilles fusibles à $+145^{\circ}$.

Les solutions acétiques sont dextrogyres.

## Mannite bromonitrique.

$C^{12}H^{2}(HBr)^{2}(AzHO^{6})^{4}$.

S'obtient de la même manière que le précédent.
Aiguilles fusibles à + 148°.

ÉTHERS DES ACIDES ORGANIQUES

Avec les acides organiques, la mannite forme des éthers dont les premiers termes connus ont été préparés par M. Berthelot.

**Mannite hexabenzoïque** $C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$.

**Mannite hexastéarique** $C^{12}H^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})^{6}$.

**Acide mannitartrique** $C^{12}H^{2}(C^{8}H^{6}O^{12})^{6}$, dont les sels de chaux et de magnésie ont été décrits.

Ces composés, qui cristallisent à peine, sont difficiles à purifier.

Les combinaisons acétiques s'obtiennent le plus facilement en recourant à l'acide acétique anhydre, conformément aux indications de M. Schutzenberger.

Un mélange d'acide cristallisable et d'anhydride donne les premiers termes de la série, l'acide anhydre en excès donne de suite la mannite hexacétique.

## Mannite diacétique.

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

Peut s'obtenir au moyen d'un mélange d'acide cristallisable et d'anhydride agissant sur la mannite à la température du bain-marie.

## Mannite hexacétique.

$C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{6}$.

MM. Schutzenberger et E. Grange ont préparé ce corps, pour la première fois, au moyen de l'anhydride acétique, en chauffant à 180° pendant quelques heures et précipitant le produit par l'eau.

Il suffit, pour obtenir un produit bien cristallisé, d'abandonner à l'action de l'air

humide les tubes scellés dans lesquels a eu lieu le traitement, en se contentant de les ouvrir.

La mannite hexacétique cristallise, il suffit d'égoutter et de laver à l'eau froide. (M. G. Bouchardat.)

M. Franchimont a même observé qu'en ajoutant du chlorure de zinc, l'éthérification de la mannite par l'anhydride acétique peut s'effectuer en quelques minutes.

La mannite hexacétique cristallise dans le système orthorhombique. Point de fusion + 119°.

Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 18°$.

Saponifiée, elle régénère la mannite. (M. G. Bouchardat.)

## DÉSHYDRATATION DE LA MANNITE

La théorie indique pour la mannite une série de produits dérivés, les uns d'une seule molécule de mannite, les autres de plusieurs molécules. Les anhydrides actuellement connus peuvent être considérés comme des éthers mixtes (V. Généralités).

### I. ÉTHER MANNITIQUE

Décrit par M. Vignon sous le nom d'*éther proprement dit de la mannite*. Il représente deux molécules de mannite réunies avec élimination de $H^2O^2$ à la manière de l'éther ordinaire formé aux dépens de deux molécules d'alcool :

$$2(C^{12}H^{14}O^{12}) - H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{10}(C^{12}H^{14}O^{12}).$$

On l'obtient quand on chauffe pendant trois heures à 180° de la mannite à laquelle on ajoute un peu d'eau. On traite par l'alcool absolu et on laisse cristalliser la mannitane. On reprend à nouveau par l'alcool absolu, et le produit soluble est lavé à l'éther.

On obtient finalement un composé jaune, résineux, soluble dans l'alcool absolu et dans l'eau distillée, insoluble dans l'éther. C'est l'éther de la mannite.

Il est lévogyre $[\alpha]_D = -5°,59$, et ne fermente pas.

L'eau à 295° le transforme en mannitane (M. Vignon).

### II. MANNITANE.

Formule. { Équiv. $C^{12}H^{12}O^{10}$ ou $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^4$
{ Atom. $\cancel{C}^6H^7(\cancel{O}H)^5$

C'est le premier anhydride de la mannite.

Cette substance, isomérique avec la pinite et la quercite, fonctionne comme alcool multivalent. Elle a été découverte et étudiée par M. Berthelot.

On l'a d'abord obtenue dans la préparation des dérivés éthérés de la mannite, ou encore en soumettant la mannite à l'action de la chaleur.

On l'a également préparée en traitant la mannite par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, ou par l'acide sulfurique à la température de 125° environ. En un mot, elle prend naissance quand on se place dans les conditions favorables pour la déshydratation ou l'éthérification. Quel que soit le mode de préparation, les propriétés chimiques et la fonction du produit obtenu sont les mêmes, les propriétés physiques seules varient et surtout le pouvoir rotatoire.

On a eu d'abord tendance à admettre l'existence de deux isomères physiques pour la mannitane : la mannitane amorphe et la mannitane cristallisée. Il semble que l'espèce la mieux définie soit la dernière, que nous décrirons comme la véritable.

**Propriétés.** — Substance neutre, déliquescente, cristallisant à la longue dans sa solution sirupeuse en tables hexagonales appartenant au système clinorhombique.

Faces observées : *m*, *p*, *a*.

Point de fusion + 137°.

Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -25°,8$ (M. G. Bouchardat).

La mannitane cristallisée extraite dans la préparation de l'éther de la mannite a donné comme pouvoir lévogyre rapporté à la teinte de passage :

$$[\alpha]_j = -23° \qquad \text{(M. Vignon.)}$$

**Réactions.** — M. Fauconnier vient de constater, qu'en soumettant la mannitane cristallisée, ou la mannite elle-même, à l'action de l'acide formique concentré, il se forme deux nouveaux produits.

Le premier a pour formule $C^{12}H^8O^2$. Il bout à + 107°-109°.

Le second, déjà signalé par M. Henninger, a pour formule $C^{12}H^{10}O^6$. Il distille vers + 157° sous la pression de $17^{mm}$.

Ni l'un ni l'autre ne prennent naissance quand on substitue la mannitane amorphe à la mannitane cristallisée.

### ÉTHERS DE LA MANNITANE

Les éthers de la mannitane ont été découverts par K. Berthelot, qui en a décrit un grand nombre. Leur étude a été ensuite reprise et complétée par M. G. Bouchardat et par M. Vignon.

## Mannitane monochlorhydrique.

$$C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^3(HCl).$$

Quand on fait bouillir la mannite dichlorhydrique avec de l'eau, il se forme non seulement de la mannite monochlorhydrique, mais en même temps la mannitane

monochlorhydrique prend également naissance. On la sépare au moyen d'un traitement à l'éther, dans lequel elle se dissout, à l'exclusion des autres produits de la réaction.

C'est un composé qui finit par se solidifier en totalité.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il est dextrogyre $[\alpha]_D = +18°,7$ (M. G. Bouchardat).

On obtient d'une manière analogue la **mannitane monobromhydrique** dextrogyre $[\alpha]_D = +22°$ (M. G. Bouchardat).

## Mannitane dichlorhydrique.

$$C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(HCl)^2.$$

Se prépare en faisant bouillir la mannite avec de l'acide chlorhydrique concentré.

C'est une substance qui cristallise nettement.

Sa saveur est amère et aromatique.

Elle est soluble dans l'éther (M. Berthelot).

## Mannitane tétranitrique.

$$C^{12}H^4O^2(AzHO^6)^4.$$

Syn. : *Nitromannitane* (M. Vignon).

Elle s'obtient par un procédé tout à fait semblable à celui que M. Strecker a indiqué pour préparer la nitromannite.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, elle détone avec violence sous le marteau.

Pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = +53° 26$.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le réduit en régénérant la mannitane (M. Vignon).

---

Avec les acides organiques la mannitane fournit de nombreux éthers dont la plupart ont été découverts par M. Berthelot.

### Mannitane diacétique.

$$C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^4)^2$$

Se prépare comme la monoacétine de la glycérine

Liquide sirupeux, amer, présentant à chaud une odeur spéciale rappelant celle des ombellifères.

Elle peut se volatiliser quand on opère sur de petites quantités (M. Berthelot).

### Mannitane tétracétique.

$$C^{12}H^4O^2(C^4H^4O^4)^4.$$

Prend naissance, en même temps que la mannite hexacétique, dans l'action de l'anhydride acétique sur la mannite. Elle reste dans les eaux mères, qui l'abandonnent à l'éther.

Elle est cristallisable et dextrogyre $[\alpha]_D = +23^o$ (M. G. Bouchardat).

### Mannitane dibutyrique. $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(C^8H^8O^4)^2$.

### Mannitane tétrabutyrique. $C^{12}H^4O^2(C^8H^8O^4)^4$.

Ces deux éthers découverts par M. Berthelot se préparent comme les butyrines de la glycérine.

Dès 1856, ce savant éminent faisait remarquer les analogies de ces composés avec les corps gras. On peut les envisager comme des *corps gras dérivés du sucre*, puisque l'acide butyrique, de même que la mannite, peut s'obtenir à partir du sucre.

Citons enfin :

La **mannitane dibenzoïque** $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(C^{14}H^6O^4)^2$,

La **mannitane tétrastéarique** $C^{12}H^4O^2(C^{36}H^{36}O^4)^4$,

La **mannitane dioléique** $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(C^{36}H^{34}O^4)^2$,

La **mannitane dipalmitique** $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(C^{34}H^{34}O^4)^2$,
découvertes par M. Berthelot.

La **mannitane monosuccinique** $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(C^8H^6O^8)$,

La **mannitane monocitrique** $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(C^{12}H^8O^{14})$.

Ces deux éthers ont été décrits par M. Van Bemmelen.

### Mannitane quinovique.

$C^{12}H^{4}O^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{48}H^{38}O^{8})$.

En outre, parmi les produits naturels rencontrés dans les quinquinas, il en est un, signalé par M. Hlasiwetz, qui porte le nom de *quinovine* ou *amer quinique*. Il se dédouble en mannitane et acide quinovique $C^{48}H^{36}O^{8}$. Il convient donc de le considérer comme l'éther quinovique de la mannitane ou *mannitane quinovique*.

On la prépare en faisant bouillir avec un lait de chaux l'écorce de *quina nova*, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. On reprend par l'alcool et on précipite par l'eau, jusqu'à ce que le produit soit incolore.

La mannitane quinovique est amorphe, résineuse, sa saveur est amère.

Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Cette même quinovine a également été rencontrée dans le dédoublement de la caïncine extraite des diverses espèces de *caïnça*, ainsi que dans la *saponine* tirée du *saponaria officinalis*, etc.

---

Comme type des combinaisons de la mannitane avec les alcools nous mentionnerons la *diéthylmannitane*, découverte par M. Berthelot.

### Diéthylmannitane.

$C^{12}H^{4}O^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}$.

On la prépare en traitant à 100° un mélange de mannite et d'éther bromhydrique par une solution concentrée de potasse.

Liquide incolore, sirupeux, légèrement amer.

Soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus difficilement dans l'eau.

## III. MANNIDE.

Formule. { Équiv. $C^{12}H^{10}O^{8}$ ou $C^{12}H^{6}O^{4}(H^{2}O^{2})^{2}$.
Atom. $C^{6}H^{10}O^{4}$.

Le mannide est le second anhydride de la mannite.

Il a été découvert par M. Berthelot en 1856.

De même que pour la mannitane, on a décrit deux variétés de mannide, une

variété amorphe, une seconde cristallisée; il semble que cette dernière est l'espèce chimique amenée à l'état de pureté.

Le mannide cristallisé a récemment été obtenu, et étudié d'une manière approfondie par M. Fauconnier, qui le prépare en soumettant la mannite ou la mannitane à la distillation dans le vide. Ce corps fonctionne comme l'alcool diatomique.

**Propriétés.** — Il se présente en beaux cristaux fusibles à 87°, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Il bout à + 274° en se décomposant légèrement. On peut le distiller dans le vide, et sous la pression de 5 centimètres de mercure il passe sans altération à la température de + 176°.

Il forme avec facilité des solutions sursaturées.

A l'état pur le mannide ne fixe l'eau ni à chaud ni à froid.

M. Fauconnier a fait connaître trois dérivés éthérés du mannide :

## Mannide diacétique.

$$C^{12}H^6O^4(C^4H^4O^4)^2.$$

Obtenu au moyen de l'acide acétique anhydre.

Liquide visqueux, bouillant, sous la pression de 28 millimètres de mercure, à 197°-198°.

## Mannide dichlorhydrique.

$$C^{12}H^6O^4(HCl)^2.$$

Se prépare en traitant le mannide par le perchlorure de phosphore.

Cristaux fusibles à + 49°.

Non attaquable par l'amalgame de sodium, ni par la potasse aqueuse jusque vers 150°.

## Mannide monoéthylique.

$$C^{12}H^6O^4(H^2O^2)(C^4H^6O^2).$$

On l'obtient en chauffant le mannide à 120° en présence de l'éther iodhydrique et de la potasse concentrée.

Liquide incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

On peut le distiller dans le vide.

§ II

# DULCITE

Formule. { Équiv. $C^{12}H^{14}O^{12}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6}$.
Atom. $\text{C}^{6}H^{8}(\text{O}H)^{6}$.

Syn. : *Mélampyrite,* — *Évonymite,* — *Dulcine.*

## HISTORIQUE

La dulcite a été découverte par Laurent, qui l'a extraite, en 1850, de la manne de Madagascar.

Depuis, M. Kübel l'a retrouvée dans divers *Evonymus*, et MM. Hunefeld et Eichler dans le *Melampyrum nemorosum*; de là différents synonymes employés pour désigner le produit.

Laurent considérait la dulcite comme un homologue des glucoses.

C'est M. Berthelot auquel on doit d'avoir fixé la formule et la fonction de cette substance, qui reproduit si fidèlement le type chimique de son isomère la mannite. MM. Erlenmeyer et Wanklyn l'ont transformée, comme la mannite, en éther $C^{12}H^{13}I$, et indiqué ses origines vis-à-vis des carbures.

Enfin, l'étude des combinaisons de la dulcite et de ses relations avec les glucoses a été récemment approfondie par M. G. Bouchardat.

## PRÉPARATION.

Au moyen de la manne de Madagascar elle est des plus faciles. On se contente d'épuiser par l'eau bouillante. La dulcite cristallise par refroidissement.

Un mode de formation plus intéressant est celui que M. G. Bouchardat a fait connaître. C'est la reproduction artificielle de la dulcite au moyen du galactose, parallèlement à celle de la mannite à partir du glucose.

On obtient la dulcite en hydrogénant, par l'amalgame de sodium, une solution de galactose :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Galactose}} + H^{2} = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Dulcite.}}$$

Au lieu de prendre du galactose, si l'on emploie une solution de sucre de lait modifié par les acides, c'est-à-dire, en somme, un mélange de glucose et de galactose, l'amalgame de sodium fournit un mélange de mannite et de dulcite. On a dit ail-

leurs que la réaction ci-dessus s'accompagne de la formation des alcools éthylique, isopropylique et isohexylique, et en outre de celle de l'acide lactique (M. G. Bouchardat).

## PROPRIÉTÉS.

La dulcite cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, durs et assez volumineux; leur saveur est à peine sucrée. Ils présentent habituellement la combinaison de la forme primitive $m$, $m$, $p$ avec les faces $b\ ^1/_2$ et $e\ ^1/_2$.

L'étude cristallographique est due à Laurent, elle a été vérifiée et complétée par M. G. Bouchardat.

Angles principaux :

$$m : m = 112^0$$
$$m : p = 109^0\ 32$$
$$m : b^1/_2 = 115^0$$
$$p : b^1/_2 = 135^0\ 30$$
$$p : d^1/^2 = 140^0$$
$$m : d^1/_2 = 149^0\ 30 \quad \text{etc.}$$

Densité : 1,47.

Point de fusion : + 188°.

Elle n'agit pas sensiblement sur la lumière polarisée.

La dulcite est peu soluble dans l'eau froide : à + 15°, environ 3,7 pour 100 ; elle se dissout beaucoup mieux à chaud.

Elle est pour ainsi dire insoluble dans l'alcool absolu.

## RÉACTIONS.

La dulcite, soumise à l'action de la chaleur, se comporte de la même manière que la mannite. A 188°, elle fond et se sublime partiellement.

La dulcite une fois fondue se solidifie aux environs de 160°.

Vers 250° il y a formation de *dulcitane*, isomère de la mannitane.

Vers 300° la destruction commence et la substance se carbonise.

**Hydrogène.** — L'acide iodhydrique, employé en grand excès et distillé en présence de la dulcite, la transforme en éther isohexyliodhydrique ($C^{12}H^{12}$(HI), absolument comme la mannite (MM. Erlenmeyer et Wanklyn); et, en réitérant l'action de l'acide en tubes scellés, on passe à l'*hydrure de dipropylène* $C^{12}H^{14}$ (M. G. Bouchardat).

**Oxygène.** — Le permanganate de potasse, en liqueur neutre, oxyde la dulcite et la transforme, d'après M. Fudakowski, en une matière sucrée dont les propriétés se rapprochent de celles des glucoses.

L'acide nitrique, par oxydation ménagée, transforme la dulcite en acide *mucique* isomère de l'acide saccharique. En même temps il se produit un peu d'acide racémique (M. Berthelot).

Dans des conditions plus ménagées encore, on peut arriver, d'après M. Carlet, à un isomère du glucose, le *dulcitose*, analogue au mannitose.

La dulcite, traitée par un mélange d'acides nitrique et sulfurique, fournit la *nitrodulcite*, fusible à + 88°, et détonant par le choc.

On connaît deux combinaisons nitriques de la dulcite : la *dulcite tétranitrique* de M. Béchamp et la *dulcite hexanitrique* de M. G. Bouchardat.

**Ferments.** — Les *Schizomycètes* attaquent la dulcite, et, sous cette influence, elle fermente en donnant un peu d'alcool et beaucoup d'acide butyrique (M. A. Fitz).

**Chlorures acides.** — Le perchlorure de phosphore donne à la longue une huile jaunâtre, dont la formule est $C^{12}H^{6}Cl^{4}$ (M. J. Bell).

La chlorhydrine sulfurique dissout la dulcite en produisant un acide sulfoconjugué $C^{12}H^{2}(S^{2}H^{2}O^{8})^{5}$, désigné sous le nom d'*acide dulcitane-pentasulfurique* par M. P. Claesson, qui l'a découvert.

L'eau, à 100°, reproduit la dulcitane.

**Hydracides.** — Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, saturés et refroidis, sont susceptibles de se combiner avec la dulcite. Ce sont des composés d'addition. M. G. Bouchardat a décrit :

Un **chlorhydrate de dulcite** $C^{12}H^{14}O^{12}HCl + 3(H^{2}O^{2})$.

Un **bromhydrate de dulcite** $C^{12}H^{14}O^{12}.HBr + 3(H^{2}O^{2})$.

Un **iodhydrate de dulcite** $C^{12}H^{14}O^{12}.HI + 3(H^{2}O^{2})$.

Ces composés sont peu stables.

## ÉTHERS DE LA DULCITE.

Il en est autrement des éthers haloïdes de la dulcite formés régulièrement, c'est-à-dire par substitution de l'hydracide aux éléments de l'eau. Ils offrent les mêmes propriétés, le même mode de formation et en résumé les mêmes caractères que les composés correspondants de la mannite. On peut en dire autant des éthers à acides organiques.

Le parallélisme est ici tellement étroit que, pour les éthers de la dulcite, afin d'éviter les redites, nous nous contenterons de reproduire d'après M. G. Bouchardat la liste des éthers de la dulcite et de la dulcitane. Leur description complète se trouvera aux ÉTHERS.

Les formules des éthers de la dulcitane ont été simplement transcrites ; on pourrait facilement les modifier parallèlement à celles indiquées plus haut pour les éthers de la mannitane, puisque la fonction de la dulcitane paraît être la même que celle de la mannitane $C^{12}H^{4}O^{2}(H^{2}O^{2})^{4}$.

## I. ÉTHERS DE LA DULCITE.

**Dulcite dichlorhydrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2$ (M. G. Bouchardat).

**Dulcite dibromhydrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)^2$ (*id.*)

**Dulcite chlorhydrobromhydrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)(HBr)$ (*id.*)

**Dulcite tétranitrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^2(AzHO^6)^4$ (M. Béchamp).

**Dulcite hexanitrique** $C^{12}H^2(AzHO^6)^6$ (M. G. Bouchardat).

**Dulcite dichlorhydrotétranitrique** $(C^{12}H^2(HCl)^2(AzHO^6)^4$ (*id.*).

**Dulcite dibromhydrotétranitrique** $C^{12}H^2(HBr)^2(AzHO^6)^4$ (*id.*).

**Dulcite chlorhydrobromhydrotétranitrique** $(C^{12}H^2(HCl)(HBr)(AzHO^6)^4$ (*id.*).

**Dulcite diacétique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^4H^4O^4)^2$ (*id.*).

**Dulcite pentacétique** $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)^5$ (*id.*).

**Dulcite hexacétique** $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6$ (*id.*).

**Dulcite hexabenzoïque** $C^{12}H^2(C^{14}H^6O^4)^6$ (*id.*).

---

Le rôle hexatomique de la dulcite est donc établi dans les mêmes conditions que celui de la mannite.

## II. ÉTHERS DE LA DULCITANE

**Dulcitane monochlorhydrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)$ (M. G. Bouchardat)

**Dulcitane monobromhydrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)$ (*id.*).

**Dulcitane diacétique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2$ (*id.*).

**Dulcitane dibutyrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^8H^8O^4)^2$ (M. Berthelot).

**Dulcitane dibenzoïque** $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^{14}H^6O^4)^2$ (*id.*).

**Dulcitane distéarique** $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^{34}H^{34}O^4)^2$ (*id.*).

**Dulcitane tétrabromhydrique** $C^{12}H^2(H^2O^2)(HBr)^4$ (M. G. Bouchardat).

**Dulcitane tétracétique** $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)^4$ (*id.*).

**Dulcitane tétrabenzoïque** $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)^4$ (*id.*).

**Dulcitane tétrastéarique** $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{34}H^{34}O^4)^4$ (M. Berthelot).

---

En outre, M. G. Bouchardat, en traitant par la solution alcoolique d'ammoniaque les éthers chlorhydrique ou bromhydrique de la dulcite, a obtenu une base oxygénée de formule $C^{12}H^{15}AzO^{10}$; c'est la **dulcitamine**.

Cette substance, incristallisable, joue le rôle d'une base puissante.

Le chloroplatinate et le chloroaurate ont été préparés; le premier cristallise en longues aiguilles jaunes.

Enfin M. Lorin a constaté que la dulcite, comme les autres alcools polyatomiques, décompose l'acide oxalique, en fournissant beaucoup d'acide formique.

## § III

## PERSÉITE

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Équiv.} & C^{12}H^{14}O^{12}. \\ \text{Atom.} & C^6H^{14}O^6. \end{cases}$$

Ce nouvel isomère de la mannite et de la dulcite se rencontre dans le fruit, et surtout dans la graine de l'avocatier (*Laurus persea*). En 1831, ce principe immédiat a été isolé déjà par M. Avequin, mais confondu par lui avec la mannite dont il offre la composition centésimale (M. Melsens).

L'étude de cette substance, reprise par MM. Muntz et Marcano, les a conduits à constater qu'elle diffère à la fois de la mannite et de la dulcite; c'est donc une espèce chimique nouvelle et les auteurs lui ont dès lors donné le nom de *perséite* (de *Laurus persea*), qui rappelle son origine.

**Préparation.** — On la prépare facilement en traitant la graine pulvérisée par de l'alcool bouillant, ou par de l'eau contenant du sous-acétate de plomb.

On purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool.

**Propriétés.** — Elle cristallise en mamelons durs, ou en aiguilles très ténues, assez semblables à celles de la mannite.

Elle n'a pas encore été obtenue en cristaux mesurables.

Son point de fusion est situé à + 184° (celui de la dulcite, pris dans les mêmes conditions, est 183°,5).

Elle est sans action sur la lumière polarisée, même en solution concentrée, mais l'addition de borax détermine une déviation à droite. En solution alcoolico-éthérée également on a constaté une action dextrogyre.

La perséite est peu soluble dans l'eau froide (environ 6 pour 100), très soluble dans l'eau bouillante.

L'alcool bouillant la dissout aussi en proportion notable.

Elle est un peu soluble dans l'éther.

**Réactions.** — Elle est sans action sur la liqueur cupropotassique, même après l'action des acides minéraux, et la levure de bière ne peut la faire entrer en fermentation alcoolique.

L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique, exempt d'acide mucique, caractère qui la différencie nettement de la dulcite.

Un mélange d'acides azotique et sulfurique, donne naissance à un *dérivé trinitré* qui détone violemment par le choc.

Chauffée à + 250°, la perséite dégage de l'eau et se transforme partiellement en un composé analogue à la mannitane.

D'ailleurs, ses combinaisons et l'ensemble de ses propriétés générales la rapprochent beaucoup de la mannite. (MM. Müntz et Marcano.)

---

Nous plaçons ici les substances isomères, l'isodulcite, la sorbite et la rhamnégite.

Selon toutes les vraisemblances, ces corps fonctionnent comme des alcools hexatomiques, mais on n'a pas encore, jusqu'ici, préparé leurs éthers et, par conséquent, on ignore le degré de substitution auquel on peut arriver. Pour l'isodulcite même, et pour la rhamnégite, qui présentent certaines réactions des glucoses, quelques chimistes ont élevé des doutes sur la formule qu'il convient d'adopter.

L'étude des éthers, celle des produits d'hydrogénation par l'amalgame de sodium et par l'acide iodhydrique, viendront vraisemblablement fixer les incertitudes sur ce point.

§ IV

## ISODULCITE

Formule { Équiv. $C^{12}H^{14}O^{12}$.
{ Atom. $C^6H^{14}O^6$.

Syn. : *Rhamnodulcite.*

L'isodulcite, découverte par MM. Hlasiwetz et Pfaundler, est considérée par eux comme un isomère de la mannite et de la dulcite. D'autres chimistes la rapprochent au contraire des glucoses. De nouvelles études sont nécessaires pour préciser les relations de ce composé encore peu connu.

MM. Liebermann et Hormann ont retrouvé le même principe dans le dédoublement de la *Xanthorhamnine* tirée du *Rhamnus infectoria.*

Voici les deux équations génératrices :

1°
$$\underbrace{C^{66}H^{30}O^{34}}_{\text{Quercitrin}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{54}H^{18}O^{24}}_{\text{Quercétine}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Isodulcite.}}$$

Le quercitrin de M. Chevreul (peut-être y en a-t-il plusieurs variétés) se dédouble en isodulcite et quercétine, laquelle dérive elle-même du phénol polyatomique, la *phloroglucine*, $C^{12}H^6O^6$.

On l'a rencontré dans plusieurs végétaux : *Æsculus hippocastanum, Ruta graveolens, Capparis spinosa, Sophora japonica,* etc.

Telle est la réaction initiale, observée par MM. Hlasiwetz et Pfaundler, mais il existe un dédoublement analogue de la xanthorhamnine :

2°
$$\underbrace{C^{48}H^{32}O^{28} + 3(4^2O^2)}_{\text{Xanthorhamnine.}} = \underbrace{C^{24}H^{10}O^{10}}_{\text{Rhamnétine.}} + 2\underbrace{(C^{12}H^{14}O^{12})}_{\text{Isodulcite.}}$$

D'après les expériences de MM. Liebermann et Hormann, la xanthorhamnine de Gellaty se dédouble en deux molécules d'isodulcite et en rhamnétine, laquelle est, comme la quercétine, un dérivé de la phloroglucine.

**Propriétés.** — L'isodulcite cristallise en prismes rhomboïdaux obliques avec facettes hémiédriques. Sa saveur est sucrée.

Point de fusion + 93°.

Elle dévie à droite le plan de polarisation,

$$[\alpha]_D = + 8^0 07.$$

Au-dessus de 100°, elle perd de l'eau et commence à s'altérer.

Elle se dissout à froid dans 2 parties d'eau environ.

Elle est soluble dans l'alcool.

**Réactions.** — L'isodulcite chauffée à + 100° perd $H^2O^2$ et se transforme en *isodulcitane.*

Elle réduit, à l'ébullition, la liqueur cupropotassique, et son pouvoir réducteur est comparable à celui du glucose.

L'isodulcite, traitée par de l'acide nitrique de densité 1,33, a fourni à MM. Hlasiwetz et Pfaundler un acide de formule $C^{12}H^{10}O^{18}$, l'*acide isodulcitique,* en cristaux fusibles au-dessous de 100°. Ce composé est remarquable en ce qu'il représente un type plus oxygéné que les acides saccharique ou mucique, lesquels répondent à $C^{12}H^{10}O^{16}$.

On ne connaît guère comme éthers de l'isodulcite que les deux principes naturels aux dépens desquels on a préparé cette substance, à savoir le quercitrin et la xanthorhamnine.

Le quercitrin ou acide quercitique est le plus important. M. Chevreul l'a trouvé dans le quercitron. On le sépare au moyen de l'eau bouillante, il cristallise par refroidissement. (Voyez QUATRIÈME PARTIE.)

§ V

## SORBITE

Formule { Équiv. $C^{12}H^{14}O^{12}$.
Atom. $\Theta^6H^{14}\Theta^6$.

La sorbite a été découverte par M. J. Boussingault dans les baies du sorbier où elle existe, soit avant, soit après la fermentation alcoolique.

**Préparation.** — Pour la préparer, on abandonne à la fermentation alcoolique le jus des sorbes, on filtre, on précipite par le sous-acétate de plomb, on enlève au moyen du gaz sulfhydrique le plomb resté en dissolution. On filtre à nouveau, on concentre et on laisse cristalliser le sirop obtenu.

Au bout de quelques mois on exprime la masse, formée de cristaux aiguillés. On lave à l'alcool froid et l'on fait dissoudre dans l'alcool bouillant.

La sorbite cristallise par refroidissement.

**Propriétés.** — La sorbite cristallisée retient un équivalent d'eau.

Elle se présente en fines aiguilles, appartenant au système du prisme à base carrée, fusibles vers 100°; en perdant son eau de cristallisation, anhydre, elle fond vers + 112°.

Elle est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool.

Elle est sans action sur la lumière polarisée.

**Réactions.** — Oxydée au moyen de l'acide azotique, elle ne donne pas d'acide mucique.

L'acide sulfurique la dissout à chaud en formant un acide sulfo-conjugué dont le sel de baryte est soluble.

Elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

## § VI

# RHAMNÉGITE

Formule { Équiv. $C^{12}H^{14}O^{12}$
{ Atom. $C^{6}H^{14}O^{6}$.

M. Schutzenberger a trouvé, dans les produits de dédoublement de la rhamnégine, un composé sucré qui a été regardé comme isomère avec la mannite.

Les chiffres des analyses effectuées sur le produit, séché à + 100°, conduisent en effet à la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Toutefois, en séchant dans le vide, on arrive à des nombres qui conduisent à $C^{12}H^{12}O^{10}$, c'est-à-dire à l'isomérie avec la pinite, la quercite, la mannitane et la glucosane.

D'autre part, ce principe sucré, qui ne fermente pas au contact de la levure, réduit énergiquement la liqueur de Fehling.

Pouvoir rotatoire $[\alpha]r = + 17°8$. (M. Schutzenberger.)

On voit que l'ensemble des propriétés connues se rapproche de l'isodulcite.

---

## BIBLIOGRAPHIE


Avequin. — *Journ. de Ch. médic.*, t. VII, p. 467.
Bechamp. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVI, p. 334.
Bell. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1879, p. 1275.
Van Bemmelen. — *Jahresb. für Ch.*, 1858, p. 435.
Berend. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXCVI, p. 328.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVII, p. 297.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVI, p. 85.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. L, p. 334 et 369.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XII, p. 437.
Berthelot. — *Comptes Rendus*, t. XLI, p. 452
Berthelot. — *Leçons faites à la Soc. chim.*, Paris, 1862, p. 327.
Berthelot et de Luca. — *Bull. Soc. Chim.*, 1863, p. 48.
Bodenbender. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1868, p. 136.
G. Bouchardat. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 38.
G. Bouchardat. — *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 120.
G. Bouchardat. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. VI, p. 102 et p. 114.
A. Boussingault. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XXVI, p. 376.
J. Boussingault. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XI, p. 130.
Boutron et Guillemette. — *Journ. de Pharm.*, 1835, p. 169.
Braconnot. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXXV, p. 95.
Claesson. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1879, p. 2017.

CLAESSON. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XX, p. 10.
DOMONTE ET MÉNARD. — *Comptes Rendus*, t. XXIV, p. 309.
DESSAIGNES. — *Comptes Rendus*, t. XXXIII, p. 462.
ERLENMEYER ET WANKLYN. — *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. LXV, p. 364.
A FAUCONNIER. — *Ann. de Chim. et de Phys.*
A. FAUCONNIER. — *Comptes Rendus*, t. XCV, p. 991.
FAVRE. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XI, p. 76.
A. FITZ. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1877, p. 280 et 1878, p. 42.
FOURCROY ET VAUQUELIN. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXV, p. 163.
FRANCHIMONT. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1879, p. 2059.
FREMY. — *Comptes Rendus*, t. IX, p. 16.
GORUS-BEZANEZ. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 257.
GUIBOURT. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVI, p. 374.
HENNINGER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 242.
HIRZEL. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXX, p. 50.
HLASIWETZ ET PFAUNDLER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 362.
HUNEFELD ET EICHLER. — *Jahresb.*, p. 665, 1856.
KLEIN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 363.
KNOP. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLVIII, p. 362.
KNOP ET SCHNEDERMANN. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LI, p. 134.
KRUSEMANN. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1876, p. 1465.
KUBEL. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXV, p. 372.
LAURENT. — *Comptes Rendus*, t. XXX, p. 41.
LIEBIG. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LV,
LINNEMANN. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 136.
LIEBERMANN ET HÖRMANN. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXCVI, p. 322.
LIEBERMANN ET HAMBURGER. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1879, p. 1186.
MELSENS. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXII, p. 109.
DE LUCA. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1871, p. 756.
MUNTZ ET MARCANO. — *Comptes Rendus*, 7 juillet 1884.
MÜNTZ ET AUBIN. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. X, p. 553.
PAYEN. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LV, p. 219.
PELOUZE ET LIEBIG. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXIII, p. 128.
PELOUZE. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVII, p. 419.
PETROZ ET ROBIQUET. — *Journ. de Pharm.*, t. VIII, p. 198.
PROUST. — *Ann. de Chimie*, 1806, p. 143.
REINSCH. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLXII, p. 477.
RIGAUD. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XC, p. 283.
ROCHLEDER ET SCHWARTZ. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVIII, p. 198.
RUSPINI. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 203.
HECHT ET IWIG. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1881, p. 1760.
SCHEIBLER. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1873, p. 612.
SCHRÖDER. — *Deutsche Chem. Ges.*, 1879, p. 561.
SCHUTZENBERGER. — *Dict. de Ch. de M. Wurtz.* Art. Rhamnus.
SCHUTZENBERGER ET E. GRANGE. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XXI, p. 236.
SCICHILONE ET DENNARO. — *Gaz. chim. ital.*, 1882, p. 416.
STENHOUSE. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LI, p. 349.
STRECKER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIII, p. 59.
STRECKER. — *Comptes Rendus*, t. XXXIX, p. 56.
SOBRERO. — *Comptes Rendus*, t. XXV, p. 121.
SVANBERG ET STAAG. — *Jahresb. für Chem.*, 1847, p. 360.
THÖRNER. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1879, p. 1634.
UBALDINI. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LVII, p. 213.
VANKLYN ET ERLENMEYER. — *Rép. de Chimie pure*, 1862, p. 361.
VAUQUELIN. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLI, p. 46.
VIGNON. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. II, p. 468.
VOELKER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIX, p. 380.
WITTSTEIN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 483.

# CHAPITRE II

## GLUCOSES

### LIMITES ET DIVISION DU GROUPE.

Les glucoses forment un groupe important dans lequel on trouve côte à côte des corps dont la fonction reste sinon unique, du moins homogène, comme l'inosine, alcool hexatomique selon toutes les probabilités, et d'autres corps comme le glucose ordinaire ou dextrose, composé à fonction mixte, à la fois alcool quintivalent et aldéhyde, la fonction alcoolique étant de beaucoup prédominante.

Depuis les remarquables généralisations énoncées par M. Berthelot en 1860, le mot *glucose*, initialement réservé au sucre de raisin, sert maintenant à désigner le groupe des isomères dont les propriétés sont voisines.

Les glucoses se divisent en deux groupes.

Le premier groupe comprend : les glucoses proprement dits ou *fermentescibles* directement au contact de la levure de bière. Ce sont :

Le glucose ordinaire, sucre de raisin ou dextrose;
Le glucose de fruit ou lévulose,
Le glucose inactif ou mannitose.
Le glucose lactique ou galactose.

On y peut réunir le dulcitose, dérivé de la dulcite, comme le mannitose l'est de la mannite.

Un second groupe de glucoses *non fermentescibles* en présence de la levure, comprend :

L'eucalyne,
La sorbine,
L'inosine,
L'arabinose,
Les damboses;

Et, sans doute, encore différentes substances analogues, peu étudiées jusqu'à ce

moment, comme le phénose de M. Carius, la ptyalose de M. Nasse, le quercitose de M. Scheibler, la phlorose de M. Hesse, etc.

Les glucoses fermentescibles paraissent tous avoir une nature et une fonction chimiques analogues. Alcools polyatomiques et en même temps aldéhydes, ils jouent vis-à-vis des corps comme la mannite, le rôle d'aldéhyde monoatomique :

Mannite $C^{12}H^2(H^2O^2)^6$,
Glucose $C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^2)(-)$.

L'hydrogénation des glucoses donna naissance à la mannite et à la dulcite, tandis que l'oxydation de ces deux alcools fournit le mannitose et le dulcitose, on voit que les relations de fonction sont bien celles que nous venons d'indiquer.

Il en est autrement quand on parle des glucoses non fermentescibles.

L'inosine, en particulier, joue le rôle d'un alcool hexatomique, elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, etc.

Ce corps paraît jouer vis-à-vis la mannite le même rôle que l'alcool allylique remplit à l'égard de l'alcool propylique :

| | |
|---|---|
| Alcool propylique $C^6H^8O^2$ | Mannite $C^{12}H^{14}O^{12}$ |
| Alcool allylique $C^6H^6O^2$ | Inosine $C^{12}H^{12}O^{12}$. |

Dans les deux termes de chacune des séries la fonction est la même, la perte de $H^2$ correspondant non à une modification de fonction, mais à une différence de structure du carbure générateur.

De plus, de ces glucoses non fermentescibles, les uns sont réducteurs comme la sorbine, l'eucalyne.

Les autres sont sans action sur la liqueur cupropotassique.

La synthèse des glucoses, comme celle des autres matières sucrées, reste toujours au nombre des desiderata de la science.

Le passage des glucoses à la mannite ou à la dulcite et inversement, établit, il est vrai, certaines relations de dérivation ; mais, de synthèse proprement dite, il ne aurait être question dans aucun cas, si ce n'est peut-être pour le phénose de M. Carius, formé aux dépens de la benzine et de l'acide hypochloreux, avec transformation de la trichlorhydrine ainsi obtenue :

$$C^{12}H^6 + 3(HClO^2) = C^{12}H^9Cl^3O^6 = C^{12}(H^2O^2)^3(HCl)^3.$$

A ce propos il convient de rappeler la formation d'un dialdéhyde glycérique $(C^6H^4O^6)^2$ (M. Berthelot), ainsi que la production d'alcools monoatomiques, et principalement d'alcool isopropylique, observée par M. G. Bouchardat, dans l'hydrogénation des glucoses.

Il est vraisemblable que ces données serviront de point de départ pour des expériences synthétiques à venir.

§ I

# GLUCOSE ORDINAIRE

Formule { Équiv. $C^{12}H^{12}O^{12}$ ou $C^{12}H^{2}.H^{2}O^{2})^{5}(O)^{2}(—)$,
Atom. $ЄH^{2}.ΘH — (ЄH.ΘH)^{4} — ЄHΘ$.

Syn. : *Glycose*, — *Dextrose*, — *Dextroglucose*, — *Sucre de raisin, de fruit, de diabète.*

## HISTORIQUE.

C'est en 1792 qu'un chimiste russe du nom de Lowitz a extrait, pour la première fois, du jus de raisin, le principe sucré que nous désignons aujourd'hui sous le nom de glucose.

Il a été obtenu au moyen de l'amidon par Kirchoff, en 1811.

MM. Péligot et Dubrunfaut l'ont étudié à divers points de vue et principalement en ce qui concerne ses combinaisons avec les bases.

La fonction alcoolique du glucose a été établie par M. Berthelot, qui en a fait le type de tout un groupe de corps.

## ÉTAT NATUREL.

Le glucose se place au premier rang parmi les produits naturels. Il est très répandu dans les êtres vivants et joue un rôle des plus importants au point de vue physiologique.

On le trouve soit isolé, soit combiné à d'autres substances qui peuvent, dès lors, le régénérer sous l'influence de réactions plus ou moins énergiques.

Ces composés, dérivés du glucose, sont les glucosides, ils sont très nombreux et se rencontrent dans les divers tissus des êtres vivants.

Le glucose existe aussi, en nature, dans les raisins mûrs et surtout secs, dans l'urine des diabétiques, dans le miel, etc., etc.

## PRÉPARATION.

On obtient le glucose dans une foule de dédoublements, aux dépens du sucre de canne, par exemple, ou mieux du maltose, de la dextrine, de l'amidon et des autres hydrates de carbone, sous l'influence des acides et particulièrement de l'acide sulfurique étendu. Les glucosides comme l'amygdaline, la salicine, etc., le

fournissent mélangé à d'autres substances, sous l'influence des ferments. C'est, en somme, l'un des produits que l'on rencontre le plus fréquemment dans la décomposition ménagée des principes naturels.

Dans les arts, on le prépare au moyen de la fécule et de l'acide sulfurique étendu, sous pression.

Une liqueur sulfurique contenant 4 parties environ d'acide pour 300 d'eau est portée à l'ébullition.

On y ajoute ensuite peu à peu 100 parties de fécule, délayée dans 100 parties d'eau tiède. On maintient l'ébullition pendant un certain temps pour terminer la saccharification, qui est d'autant plus complète que la température a été plus élevée et l'ébullition plus longtemps soutenue.

Toutefois, on n'arrive jamais à la transformation totale. En vase clos, à 108° au bout de quatre heures de chauffe, ou bien à 114° au bout de trois heures, il y a encore au moins 10 pour 100 de produits étrangers. A la pression ordinaire, il est rare que la proportion de glucose dépasse 70 pour 100 (M. Allihn).

Pour terminer l'opération, on sature l'acide par la craie, on décante, on filtre sur le noir animal et l'on concentre dans le vide, au moyen d'appareils analogues à ceux qui sont usités dans la fabrication du sucre ordinaire.

Quand la liqueur froide marque 40° Baumé, on la laisse cristalliser. Le glucose se prend lentement en masses granuleuses, opaques et blanchâtres.

On le purifie en le reprenant par l'alcool.

L'acide sulfurique, dans cette réaction, joue le rôle d'un agent d'hydratation. Et cette hydratation s'effectue en plusieurs étapes en quelque sorte.

Les principaux produits intermédiaires entre l'amidon et le glucose sont le maltose et les dextrines.

Voici les équations qui représentent ces diverses phases de l'hydratation.

L'amidon est représenté par la formule $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.

Pour $n = 3$, qui correspond à l'amidon soluble, on a :

$$C^{36}H^{30}O^{30} + H^2O^2 = \underbrace{C^{24}H^{20}O^{20}}_{\text{Dextrine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

ou encore :

$$C^{36}H^{30}O^{30} + 2(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

La réaction se prolongeant, la dextrine et le maltose, à leur tour, se résolvent en glucose :

$$\underbrace{C^{24}H^{20}O^{20}}_{\text{Dextrine.}} + 2(H^2O^2) = \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Maltose.}} + H^2O^2 = \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

En somme, la totalité de la fécule doit, théoriquement, se changer en glucose. Nous avons dit que l'industrie ne pousse pas l'opération jusqu'au bout. L'eau iodée peut servir à suivre les progrès de la réaction, elle bleuit l'amidon, brunit la dextrine, et reste sans action sur le glucose.

Pour avoir le glucose tout à fait pur, on peut dissoudre le sucre de canne dans de l'alcool à 80° légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique. La dissoultion se fait lentement et, au bout de quelque temps, il se dépose du glucose pur. (M. Schwartz.)

M. Soxhlet conseille d'opérer de la manière suivante. On chauffe à 45° un mélange de 500 cent. cubes d'alcool à 90° centésimaux avec 20 cent. cubes d'acide chlorhydrique fumant. On ajoute alors par petites portions 160 grammes de sucre de canne, en agitant chaque fois jusqu'à complète dissolution. Quand tout est dissous, on laisse la liqueur se refroidir et, au bout de quelques jours, on recueille environ 10 grammes de glucose anhydre. Car tel est le but de cette première opération, à savoir : se procurer de quoi faire cesser la sursaturation à la fin de l'opération principale.

Cette dernière s'effectue comme il est dit plus haut, mais en employant 12 litres d'alcool et 480 cent. cubes d'acide chlorhydrique pour 4 kilogrammes de sucre de canne pulvérisé. Quand la solution est refroidie, on ajoute les 10 grammes de glucose préalablement préparés, et on laisse cristalliser.

La masse cristalline, essorée avec soin, est lavée à l'alcool et finalement reprise dans l'alcool méthylique chaud, qui, par refroidissement, abandonne le glucose anhydre à l'état de fines aiguilles cristallines.

## PROPRIÉTÉS

Le glucose ordinaire est en cristaux mal définis, opaques et groupés le plus souvent en choux-fleurs. Cristallisé dans l'eau, il retient une molécule d'eau. Sa formule devient : $C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2$.

Il ne s'altère pas à l'air. Il est sans odeur. Sa saveur, d'abord farineuse, devient ensuite faiblement sucrée.

Densité, 1,55.

Dans l'alcool, le glucose cristallise anhydre, et revêt la forme de cristaux de grosseur variable, appartenant au système clinorhombique.

C'est une substance dextrogyre. On trouve dans les auteurs pour la valeur de son pouvoir rotatoire des chiffres très différents, suivant qu'ils s'appliquent à la teinte de passage ou à la lumière monochromatique du sodium, ou bien qu'on opère sur le glucose anhydre, ou sur le glucose ordinaire $C^{12}H^{12}O^{12},H^2O^2$.

Rapportée à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ et en solution aqueuse, la déviation est, suivant l'appareil employé,

$$[\alpha]\,j = +\,57^{\circ},6,$$

ou bien :

$$[\alpha]_D = +\,53^{\circ},4.$$

Ce pouvoir varie peu sous l'influence de la température ou des acides.

Pour l'observer d'une manière constante avec la valeur ci-dessus indiquée, il faut, ou bien attendre quelques heures si l'on fait la dissolution à froid, ou bien faire bouillir pendant quelques minutes. Sans quoi on constate dans les premiers instants une rotation presque double $[\alpha]\,j = +\,104^{\circ}$, mais bientôt elle diminue progressivement jusqu'à 57°,6.

La concentration des liqueurs a une faible influence sur le résultat. Les chiffres s'abaissent légèrement avec la concentration. Nous donnerons à cet égard la formule de M. Tollens relative au glucose hydraté, $C^{12}H^{12}O^{12},H^{2}O^{2}$, en solution aqueuse :

$$[\alpha]_{D} = +47^{\circ},9254 + 0,055533\,p + 0,0003883\,p^{2}.$$

Dans cette formule, $p$ représente le poids de glucose contenu dans 100 grammes de dissolution.

Le glucose se dissout bien dans l'eau, en moindre proportion toutefois que le sucre de canne. La dissolution est assez lente et il faut, à froid, une partie et un tiers d'eau pour une partie de glucose.

Inversement, les solutions de glucose, même sirupeuses, ne cristallisent que grâce à un repos prolongé.

Anhydre, le glucose se dissout dans 50 parties d'alcool (D = 0,837) à la température de 17°, et dans 4,6 parties du même alcool bouillant.

Si l'alcool contient plus d'eau, la dissolution est plus facile.

Une partie du glucose se dissout, à froid, dans 10 parties environ d'alcool (D = 0,880) et dans 0,73 parties à l'ébullition.

## RÉACTIONS

**Chaleur.** — Le glucose hydraté se ramollit vers 60°. A 80°, il est en pleine fusion aqueuse et perd son eau de cristallisation.

Déshydraté lentement, aux environs de 60°, il ne fond plus que vers 144°.

Maintenu à 170° pendant quelque temps, il commence à se décomposer et se change en glucosane :

$$\underbrace{C^{22}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Glucosane.}} + H^{2}O^{2}.$$

La glucosane est dextrogyre, amorphe, incolore. Elle ne fermente pas directement.

Les acides étendus la transforment en glucose.

En poursuivant l'action de la chaleur, le produit perd encore de l'eau en fournissant d'abord du caramel, ou plutôt le groupe des *produits caraméliques.*

Puis des *produits ulmiques,* noirâtres, à peine solubles.

Finalement un charbon boursouflé qui retient de l'hydrogène.

A la fin, l'eau qui se dégage est mêlée d'acide acétique, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, de gaz des marais et de quelques produits pyrogénés peu étudiés à l'heure actuelle.

**Hydrogène.** — En présence de l'amalgame de sodium, le glucose se transforme en mannite (M. Linnemann) :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^{2} = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Cette réaction principale s'accompagne de production d'alcools monoatomiques volatils : alcool isopropylique, alcool éthylique, alcool hexylique. (M. G. Bouchardat, voy. p. ).

**Oxygène.** — Sans entrer ici dans le détail des prévisions théoriques relativement au nombre des dérivés possibles du glucose par oxydation, nous dirons, en nous plaçant au point de vue expérimental, que l'oxydation du glucose s'effectue dans des circonstances très diverses, et fournit, par suite, des produits un peu différents.

L'électrolyse, en solution sulfurique diluée, donne de l'acide formique, de l'acide saccharique et du trioxyméthylène. (M. Renard.)

L'oxygène libre et même l'ozone restent sans action sur une solution aqueuse de glucose, à moins pourtant qu'elle ne soit alcalinisée par la potasse, la soude ou les carbonates alcalins.

Dans ce cas, le glucose passe entièrement à l'état d'acides acétique et formique. (M. Gorup-Besanez.)

Le chlore à froid, ou le brome à + 100°, en présence de l'eau, transforment le glucose en *acide gluconique* (MM. Hlasiwetz et Habermann) :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{14}}_{\text{Acide gluconique.}}$$

L'acide gluconique est isomère avec l'acide mannitique.

La production de l'acide gluconique a lieu par l'intermédiaire de composés chlorés ou bromés que l'eau détruit ensuite.

Un autre acide isomère ou identique avec l'acide gluconique s'obtient, aux dépens du glucose, quand l'oxydation s'effectue sous l'influence de certains ferments figurés. M. Boutroux a désigné sous le nom de *fermentation gluconique* (Voir plus loin) le résultat de l'action du *Micrococcus oblongus* sur le glucose. Il y a parallélisme entre cette action et celle du *Mycoderma aceti* sur l'alcool ordinaire.

L'isomérie des deux acides repose sur certaines divergences relatives au pouvoir rotatoire.

L'acide nitrique étendu, agissant avec lenteur sur le glucose, le change en acide saccharique (Liebig) :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 3(O^2) = C^{12}H^{10}O^{16} + H^2O^2.$$

Mais si la réaction se prolonge, ou se fait avec trop d'énergie, la molécule se détriple et donne de l'acide oxalique, produit ultime de toutes les oxydations profondes.

Cet acide oxalique peut lui-même se décomposer et fournir en dernière analyse ses produits de dédoublement. C'est ainsi que l'oxydation du glucose en présence du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique donne naissance à de l'acide carbonique et à de l'acide formique.

## FERMENTATIONS

La glucose subit un grand nombre de fermentations selon les conditions et les microbes en présence.

On sait combien les travaux de M. Pasteur ont jeté de jour sur cette partie de la chimie biologique. Nous nous bornerons ici à une sorte d'énumération.

**Fermentation alcoolique.** — La plus importante de beaucoup est la fermentation alcoolique, connue en quelque sorte de toute antiquité.

L'équation chimique principale, adoptée à l'origine à la suite des travaux de Lavoisier et de Gay-Lussac, est la suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 2(C^2O^4).$$

Elle est incomplète, comme on le sait depuis M. Pasteur; il faut y ajouter notamment quelques centièmes de glycérine et d'acide succinique, et un peu des alcools homologues dits de fermentation.

Le ferment qui préside habituellement à la fermentation alcoolique est la levure de bière, ou *Saccharomyces cerevisiæ*.

On a distingué les levures en haute, basse et caséeuse (M. Pasteur) ; cette dernière est constituée par le *Saccharomyces pastorianus*.

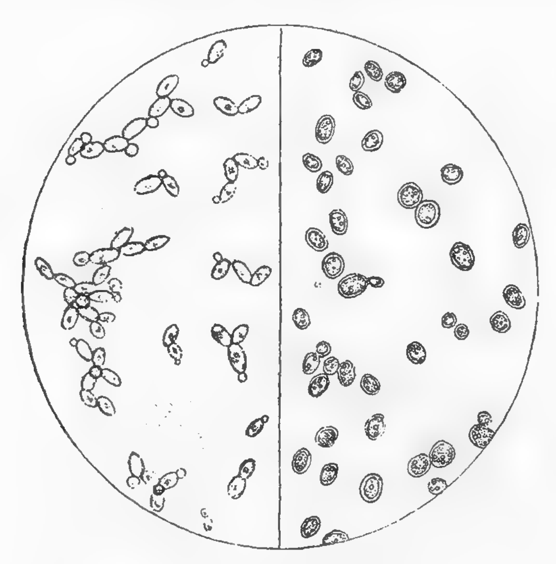


Fig. 26. — Levure haute.
Moitié gauche : Globules jeunes et turgescents.
— droite : Globules flétris et granuleux.

Le genre *Saccharomyces* n'est pas le seul qui provoque ce mode de dédoublement du glucose, lequel traduit une sorte d'équilibre spécial résultant, d'après M. Pasteur, de la vie sans air du ferment, qui ne fonctionne comme tel qu'en qualité de microbe *anaérobie*.

Ces questions, d'importance capitale, étant traitées avec tous les détails qu'elles comportent dans la Chimie biologique de cette Encyclopédie, nous n'avons pas à y insister ici, non plus que sur les diverses interprétations que l'on peut donner des faits expérimentalement connus jusqu'à ce jour.

**Fermentation lactique**. — Une sorte de transposition moléculaire s'effectue

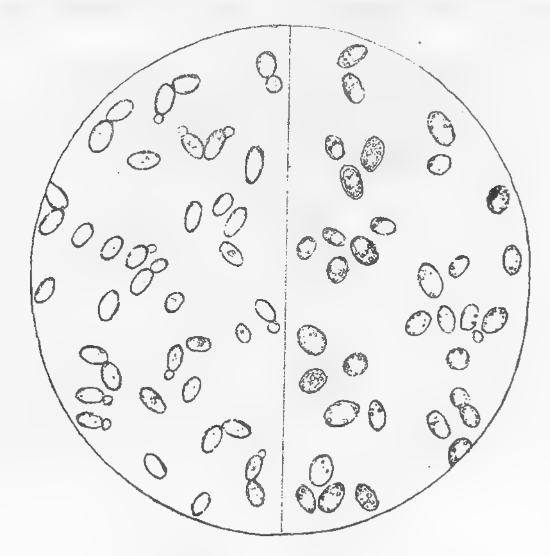


Fig. 27. — Levure basse.
Moitié gauche : Globules jeunes pendant la fermentation.
— droite : Globules vieillis et granuleux, après la fermentation terminée.

sur le glucose en présence du ferment lactique. La molécule se dédouble et l'on a

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^6H^6O^6).$$

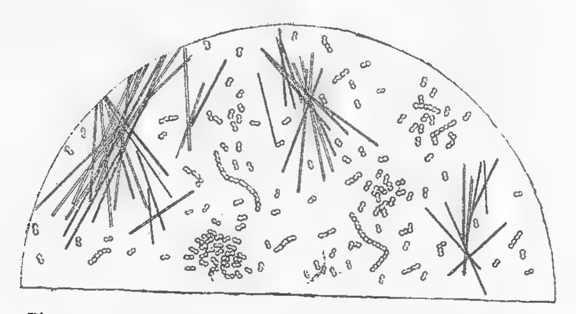


Fig. 28. — Ferment lactique avec cristaux de lactate de chaux.

Fig. 29. — Microbe de la fermentation visqueuse.

On sait que la fermentation lactique confine de très près ou plutôt fait souvent

place à la *fermentation visqueuse*, dont on a dit un mot à propos de la mannite.

**Fermentation butyrique.** — Un *bacillus* de petites dimensions, le *Bacillus amylobacter* (M. van Tieghem) provoque sur le glucose la fermentation butyrique,

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 2(C^2O^4) + 2H^2.$$

Ce même organisme effectue le même dédoublement sur le lactate de chaux. (M. Pasteur.)

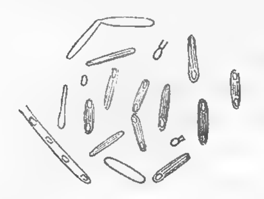


Fig. 30. — Bacillus amylobacter.

**Fermentation gluconique.** — On a dit plus haut les expériences de M. Boutroux, sur la production de l'acide gluconique ou zymogluconique, en présence du *Microcroccus oblongus*, mycoderme dont la relation avec le *Mycoderma aceti* sont encore entourées de quelque obscurité. Les ferments étant polymorphes, il paraît probable que c'est simplement une transformation.

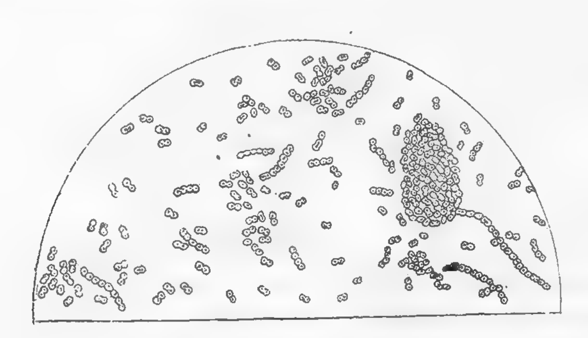


Fig. 31. — Ferment gluconique jeune.

En résumé, pour un même corps fermentescible, à chaque ensemble de conditions, à chaque microbe susceptible de se développer dans le milieu, correspond une *équation de décomposition* ou fermentation, équation complexe dans laquelle un produit devient prédominant, et son nom sert dès lors à désigner l'opération dans sa généralité.

## ACTION DES BASES ET DES SELS

**Alcalis.** — Quand on chauffe au bain-marie une partie de glucose avec quatre parties environ de lessive de soude (D = 1,34) et une partie d'eau, on voit se déclarer une réaction très vive. La température monte à 116°, et le liquide entre en ébullition, bien qu'il ne se dégage aucun gaz.

La masse refroidie étant saturée par l'acide sulfurique étendu, concentrée et enfin épuisée par l'éther, ce dissolvant enlève de l'acide lactique, en même temps que de la pyrocatéchine et des résines indéterminées.

Cette observation curieuse, due à M. Hoppe-Seyler, a été confirmée par les résultats auxquels est arrivé M. Gautier, en chauffant le glucose à 240°, en tubes scellés avec de l'hydrate de baryte. Le produit de le réaction est un mélange d'acides formique, oxalique et acétique, plus de la pyrocatéchine, de l'acide protocatéchique, et l'un des acides lactiques.

La chaux sodée à 200° donne principalement de l'oxalate.

En agissant à froid, les bases se combinent au glucose en donnant des composés analogues aux alcoolates.

L'éthylate de soude $C^4H^5NaO^2$, en présence d'une solution de glucose dans l'alcool absolu, donne naissance à un précipité qui n'est autre que le glucose sodé ou glucosate de soude, $C^{12}H^{11}NaO^{12}$ (MM. Kœnig et Rosenfeld).

D'autre part, en dissolvant, à froid, la baryte ou la chaux dans une solution aqueuse de glucose, et précipitant par l'alcool, on obtient des précipités blancs, mais altérables, dont la composition est la suivante :

Glucoside calcique $2(C^{12}H^{12}O^{12})3(CaO) + 4\,Aq.$
Glucoside barytique $2(C^{12}H^{12}O^{12})3(BaO + 4\,Aq.$

Ces glucosides alcalino-terreux ont une réaction alcaline. Abandonnés à eux-mêmes, en solution aqueuse, ils perdent cette alcalinité, rapidement à l'ébullition, plus lentement à froid, et le produit s'est alors changé en glucate alcalino-terreux. L'*acide glucique*, $C^{24}H^{18}O^{16}$, ainsi formé paraît résulter de la déshydratation du glucose (M. Persoz). L'étude de cette réaction et des produits qui en dérivent est due principalement à M. Péligot, et l'on sait que, tout dernièrement, ce savant, en poursuivant ses recherches, a découvert et isolé un produit des plus curieux, stable et parfaitement cristallisé, la *saccharine*, $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$, dont nous aurons à nous occuper plus loin.

La solution de glucose ne précipite ni par l'acétate basique de plomb, ni par l'acétate de plomb ammoniacal, ce qui permet dans beaucoup de cas la séparation du glucose d'avec les substances analogues.

Toutefois, si l'on ajoute successivement de l'acétate de plomb, puis de l'ammoniaque jusqu'à précipitation, on obtient un glucoside plombique :

$$C^{12}H^9Pb^3O^{12} + 4Aq.$$

On peut aussi, au moyen de la potasse, de l'acétate de cuivre et de l'alcool obtenir à froid un précipité bleuâtre dont la formule est :

$$C^{12}H^{6}Cu^{6}O^{12} + 2H^{2}O^{2}.$$

La solution aqueuse se décompose par la chaleur (M. Fileti).

Ces réactions des alcalis changent de caractère aussitôt qu'on élève la température. En effet, on voit la liqueur brunir rapidement et les produits changent totalement de nature en se rapprochant vraisemblablement de la réaction décrite par M. Hoppe Seyler, et rappelée plus haut.

**Sels.** — Le glucose peut s'unir à certains sels, à la manière de l'alcool.

Nous citerons sa combinaison avec le sel marin, qui cristallise d'une manière remarquable. On la rencontre fréquemment dans les analyses d'urines diabétiques. Ce composé a pour formule

$$2(C^{12}H^{12}O^{12})NaCl + 2Aq.$$

Les prismes volumineux de ce composé offrent l'apparence rhomboédrique (Schabus), mais ils appartiennent au système clinorhombique (M. Pasteur).

Le bromure de sodium fournit une combinaison du même genre.

Les réactions les plus importantes du glucose, en présence des sels métalliques, paraissent se rattacher à sa fonction aldéhydique.

C'est ainsi qu'à l'ébullition il réduit le chlorure d'or, le sublimé, le cyanure de mercure, l'azotate d'argent, l'acétate de cuivre, le nitrate de bismuth, etc.

Mais c'est surtout en liqueur alcaline que la réaction acquiert toute sa sensibilité, et l'on sait que la réduction des sels de bismuth, et du tartrate cupro-potassique, en liqueur alcaline, est journellement utilisée pour caractériser et même pour doser le glucose. (Böttger, Trommer, Barreswill, Fehling, etc.)

## RECHERCHE ET DOSAGE DU GLUCOSE

La recherche s'effectue soit au moyen des sels de bismuth (Böttger), soit au moyen des sels de cuivre (Trommer), soit par fermentation.

Dans la recherche qualitative, il faut d'abord opérer avec une concentration convenable, mais surtout il faut avoir soin, quand on se sert de la liqueur cupropotassique, de s'assurer qu'elle est bien alcaline, et qu'elle ne précipite pas par l'ébullition. On commence donc par faire bouillir le réactif, et, dans le liquide bouillant, on verse la solution à examiner. S'il y a du glucose, la réduction se fait au-dessous du point d'ébullition, et l'on voit la liqueur se troubler et changer de teinte avant de chauffer à nouveau l'essai.

**Dosage.** — Bien des méthodes ont été employées pour le dosage du glucose. Les unes sont basées sur des réactions chimiques, les autres sur l'emploi des polarimètres. Nous parlerons d'abord des premières.

1° **Fermentation.** — L'une des meilleures, sinon des plus sensibles, consiste à soumettre le liquide à la fermentation alcoolique.

Il suffit de placer sur le mercure la liqueur mise en expérience, en s'arrangeant de manière à recueillir les gaz. Ordinairement un tube gradué suffit à cet effet.

Dans la lecture, on a soin de comprendre le volume de la dissolution aqueuse, puisque l'eau dissout sensiblement son volume d'acide carbonique.

On calcule la quantité de sucre en admettant que chaque centimètre cube de gaz carbonique correspond à 4 milligrammes de glucose.

2° **Solutions alcalines de cuivre.** — La réaction de Trommer qui, primitivement, était seulement qualitative, est devenue quantitative entre les mains de Barreswill qui a, le premier, préparé une liqueur cupropotassique destinée au dosage du glucose. Cette liqueur est à base de potasse ; Fehling a proposé de la préparer avec la soude, et c'est sous son nom qu'on la désigne habituellement.

On sait que les solutions cupropotassiques se conservent assez mal, et qu'elles laissent déposer des précipités de composition variée.

M. Sonnerat, qui a étudié ce côté de la question, a vu se déposer dans la liqueur de Fehling des cristaux bleus qui contiennent à la fois de la soude et de la potasse en même temps que du cuivre et de l'acide tartrique. Il a pu, d'ailleurs, se rendre compte qu'on peut préparer, en suivant exactement les proportions indiquées par les auteurs, une liqueur inaltérable, et dont le titre ne varie pas.

Il suffit d'opérer à froid.

On dissout à froid 34gr,639 de sulfate de cuivre pur dans la plus petite quantité possible d'eau distillée. D'autre part, 173 grammes de tartrate de potasse pure sont dissous, également, à froid dans 600 grammes de lessive de soude (D=1,12). On verse peu à peu la solution de sulfate de cuivre dans la solution alcaline en maintenant toujours une basse température. Finalement on ajoute de l'eau distillée de manière à compléter le volume à un litre.

L'essai à la liqueur cupropotassique est d'une rapidité et d'une sensibilité exceptionnelles, aussi est-il devenu d'un usage absolument journalier.

Toutefois, outre que la réaction n'est pas applicable au glucose seul, elle est assez délicate à pratiquer avec quelque certitude quand on veut doser le glucose. On l'effectue généralement en prenant 10 cent. cubes de liqueur de Fehling récemment titrée (par rapport au sucre interverti par exemple), que l'on étend de trois à quatre volumes d'eau et qu'on porte ensuite à l'ébullition. C'est alors qu'on y ajoute, goutte à goutte, la solution glucosique contenue dans une burette graduée.

La concentration ne doit pas dépasser 2 pour 100 en glucose. La réaction s'effectue aux environs de l'ébullition, et même un peu au-dessous. L'oxyde de cuivre, d'abord jaune, passe au rouge et se dépose, en même temps que la teinte bleue s'affaiblit. On agite, et dès que la décoloration est complète, on fait la lecture.

D'après de récentes expériences de M. Soxhlet et de M. Allihn, la méthode des solutions alcalines de cuivre, bien que préférable à celles qui sont basées sur l'emploi des sels de mercure (cyanure, iodure, etc.), est loin d'être à l'abri de toute critique.

Pour que les résultats soient comparables entre eux, il faut se placer dans des conditions toujours identiques.

En effet, le pouvoir réducteur du glucose varie avec la concentration. Pour une liqueur contenant 1 pour 100 de glucose, si l'on emploie la solution normale de Fehling et que l'on ait obtenu un nombre de centimètres cubes, soit 10,12 par exemple, on constatera qu'en étendant cette même liqueur de 4 volumes d'eau il n'en faudra plus que 9,7 pour la même quantité de solution glucosique.

D'autre part, l'excès de la liqueur cupropotassique peut entraîner certaines variations.

On voit que, par la méthode ordinaire, il est bien difficile d'opérer d'une manière absolument rigoureuse.

M. Soxhlet propose d'opérer comme il suit :

D'abord il prépare son réactif avec :

| | | |
|---|---|---|
| Solution de sulfate de cuivre renfermant 8,811 de cuivre (provenant de l'oxyde cuivreux). . . . . . . . . . . . | 500 | cent. cubes. |
| Solution contenant 173 grammes de sel de Seignette. . . . | 400 | — |
| Lessive de soude (à 516 grammes de $NaHO^2$ par litre). . . | 100 | — |

La concentration est sensiblement la même que celle de la liqueur de Fehling.

Pour éviter un excès de liqueur cuivrique, on effectue la réduction à plusieurs reprises, par approximations successives.

On commence par faire bouillir la solution glucosique avec une quantité de liqueur cuivrique un peu inférieure à celle qui est nécessaire. On ajoute cette liqueur en une seule fois, on fait bouillir deux minutes, on filtre rapidement, on acidule par l'acide acétique le liquide filtré, et on y cherche le cuivre par le prussiate jaune. Dans les conditions ci-dessus, il ne doit pas y en avoir sensiblement.

On recommence l'essai en augmentant petit à petit la quantité de réactif cuivrique jusqu'à ce que le prussiate accuse un léger excès d'oxyde de cuivre.

D'autres observateurs préfèrent recueillir l'oxydule de cuivre, et peser le cuivre qui en provient après réduction par l'hydrogène.

**Sels de mercure.** — Quant au procédé de M. Knapp, basé sur l'emploi d'une solution sodique de cyanure de mercure, et à celui de M. Sacchse qui recommande l'iodohydrargyrate de potasse en solution alcaline par la potasse, ces deux méthodes, soumises d'ailleurs aux mêmes inconvénients que la méthode par les sels de cuivre, n'offrent pas la même commodité que celle-ci.

**Méthode optique.** — La méthode physique est aussi appelée méthode optique ou encore *saccharimétrie optique*, à cause de l'emploi des instruments désignés sous le nom de saccharimètres. Cette méthode n'est, en somme, qu'un chapitre de la polarimétrie.

Toutefois, il est bon de remarquer que, si tous les polarimètres peuvent servir de saccharimètres, la réciproque n'est pas vraie ; et il y a tel instrument, comme celui de Soleil, qui ne pourrait se prêter, sans inconvénient, à la détermination du pouvoir rotatoire de substances comme l'acide tartrique, dont le pouvoir dispersif

diffère notablement de celui du quartz, qui constitue l'organe essentiel de l'instrument en question.

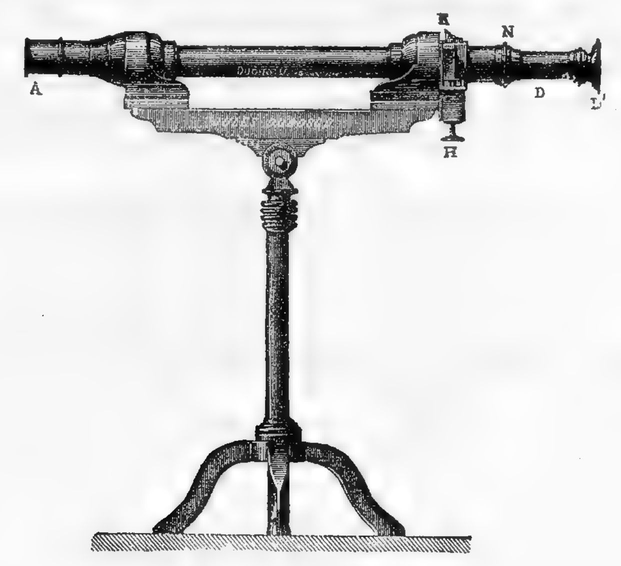



Fig. 32. — Saccharimètre Soleil.

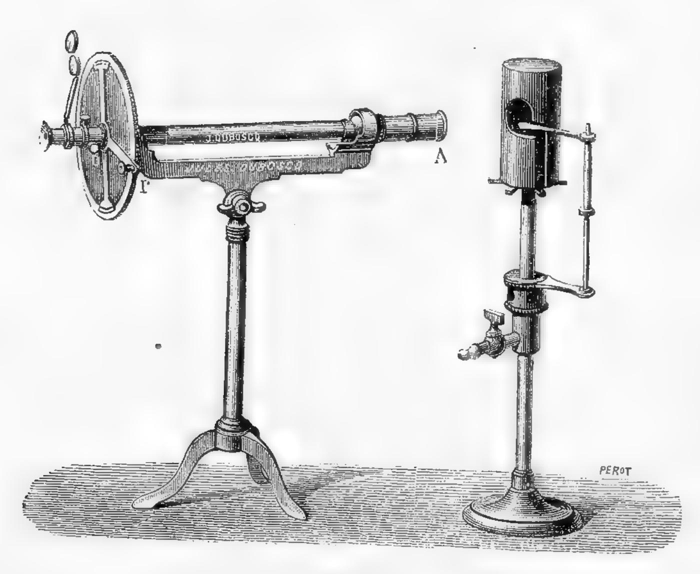



Fig. 33. — Saccharimètre à pénombre.

Le principe est des plus simples. On sait que les déterminations polarimétriques s'effectuent au moyen de la formule

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha V}{\lambda p},$$

dans laquelle $[\alpha]_j$ représente le pouvoir rotatoire rapporté au jaune moyen (teinte sensible), $\alpha$ la déviation angulaire sur le cercle divisé, V le volume de la dissolution, $\lambda$ la longueur du tube exprimé en décimètres, et $p$ le poids de la substance contenue dans la dissolution.

Il est évident que, pour que le dosage puisse s'ensuivre, il faut que le pouvoir rotatoire ne varie pas sensiblement avec la concentration.

Si l'on opère dans le rouge, au lieu de $[\alpha]_j$ on aura $[\alpha]_r$, si l'on emploie la lumière

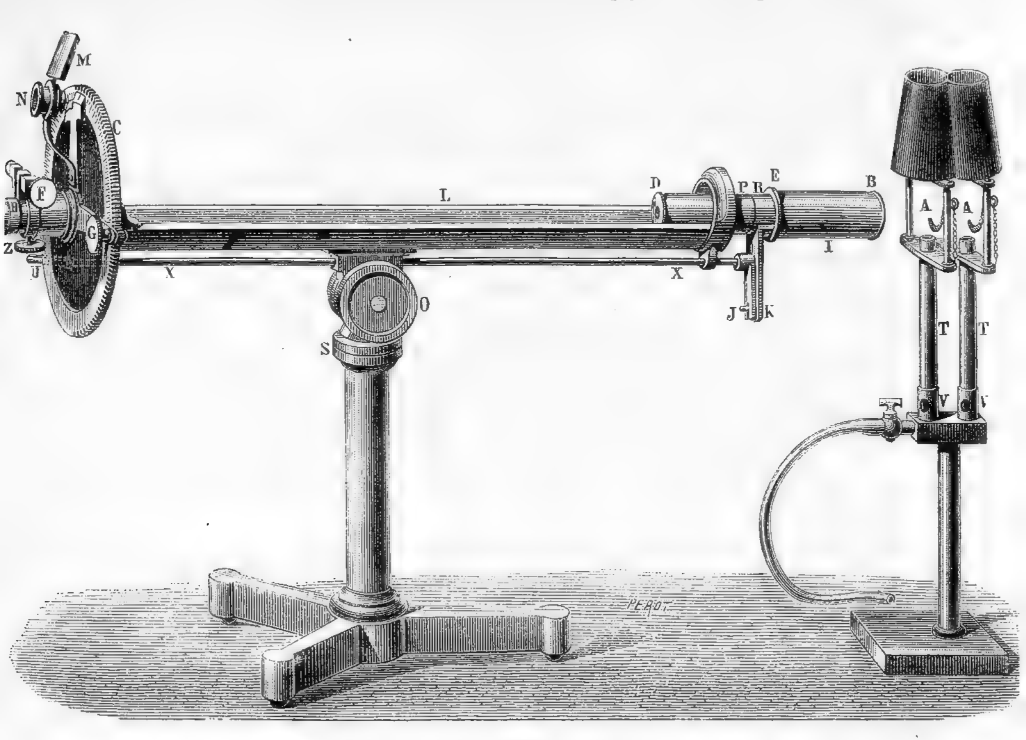



Fig. 34. — Saccharimètre Laurent.

monochromatique du sodium, maintenant généralement usitée, on aura $[\alpha]_D$, c'est-à-dire le pouvoir rotatoire rapporté à la raie D de Frauenhofer.

S'agit-il d'un dosage, alors au lieu de

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha V}{\lambda p},$$

on prendra

$$p = \frac{\alpha V}{\lambda [\alpha]_D},$$

qui s'en déduit très simplement, et donne le dosage du glucose en fonction de la déviation angulaire $\alpha$, du volume V de la liqueur, de la longueur $\lambda$ du tube et du pouvoir $[\alpha]_D$, quantités qui sont, ou bien connues, ou bien fournies par l'instrument

Les calculs sont, comme on voit, très simples.

La précision des mesures dépend de la sensibilité de l'appareil.

C'est pourquoi l'instrument de Biot a fait place à différents types de polarimètres dont la sensibilité est plus grande.

Parmi les plus employés nous citerons :

Le saccharimètre Soleil, si remarquable pour l'époque où il a été construit. C'est le premier des instruments dont la graduation ait été combinée de manière à donner, par simplel ecture, la quantité centésimale du sucre. (Fig. 32).

Nous y reviendrons à propos du dosage du sucre de canne et du sucre interverti. (Voy. p. .)

Une modification heureuse de l'appareil de Biot est le saccharimètre à pénombre qui porte aussi le nom de Jelett-Cornu du nom des deux savants anglais et français qui l'ont fait connaître. C'est celui qui est représenté par la fig. 33.

L'instrument fonctionne au moyen de la lumière du sodium.

Une modification produisant un effet analogue caractérise le polarimètre de M. Laurent, aujourd'hui très répandu. (Fig. 34).

On emploie à volonté l'éclairage monochromatique ou la lumière ordinaire.

En Allemagne, on se sert ordinairement d'un appareil ou l'extinction du jaune moyen est remplacée par la suppression ou la réapparition des franges d'interférence produites par un polariscope de Savart.

Ces méthodes optiques de dosage du glucose ont le grand avantage de laisser intacte la substance, qui peut servir ultérieurement à des vérifications ou des réactions d'ordre purement chimiques.

## ACTION DES ACIDES SUR LE GLUCOSE

Les acides agissent sur le glucose comme sur les autres principes sucrés. Ils fournissent deux classes de dérivés distincts : des éthers, ou des produits de déshydratation.

### PRODUITS DE DÉSHYDRATATION

L'acide sulfurique se combine, à froid, avec le glucose et, dans les produits de la réaction, M. Musculus a pu isoler un principe dont les solubilités et les principales réactions se rapprochent de celles de la dextrine.

Le pouvoir rotatoire est sensiblement double de celui du glucose.

D'après MM. Von Grote et Tollens, l'ébullition prolongée de l'acide sulfurique dilué avec le glucose fournirait un peu d'*acide lévulique.*

## ÉTHERS DU GLUCOSE OU GLUCOSIDES

En admettant pour le glucose la fonction alcool pentatomique et aldéhyde monoatomique, il est facile de faire la théorie des dérivés éthérés.

L'ensemble des composés qui en résultent porte le nom de *glucosides*. Les uns sont naturels, les autres artificiels.

Les combinaisons avec les acides, *glucosides artificiels* ou éthers proprement dits, ont été découverts par M. Berthelot.

Depuis cette époque, M. Schutzenberger a décrit les éthers formés au moyen des acides anhydres. M. Colley a étudié l'action des chlorures acides, M. Claesson celle de la chlorhydrine sulfurique.

### I. ÉTHERS DÉRIVÉS DES ACIDES MINÉRAUX

#### Nitroglucose.

Un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant fournit un corps blanc, brillant, cristallin, dont les propriétés explosives sont assez faibles : c'est le *nitroglucose*. M. Carey Lea a pu, dans cette voie, atteindre le cinquième degré de substitution, c'est-à-dire le corps $C^{12}H^2O^2(AzO^6H)^5$. Il est cristallisable.

#### Acide chlorhydro-glucose-tétrasulfurique.

$$C^{12}H^2O^2(HCl)(S^2H^2O^8)^4.$$

Sous ce nom assez compliqué, M. Claesson a décrit un dérivé curieux constituant une sorte de terme de stabilité qui prend naissance quand on traite différents hydrates de carbone tels que la cellulose, la dextrine, l'amidon, le glucose, etc., par la chlorhydrine sulfurique.

En opérant avec les précautions convenables, on obtient de beaux prismes déliquescents et dextrogyres. C'est l'acide en question. Son pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]_D = +72^0 \text{ environ.}$$

Cet acide est décomposable par l'eau.

Quand on neutralise par les carbonates, tout le chlore est séparé, et on obtient des **glucosotétrasulfates** répondant à la formule $C^{12}H^2O^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)^4$.

Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +51^o$.

Enfin on peut, en prolongeant l'action de l'eau, arriver à l'acide **glucosotrisulfurique** $C^{12}H^2O^2(H^2O^2)^2(S^2H^2O^8)^3$, dont le pouvoir rotatoire devient $[\alpha]_D = +43^o12$.

## II. ÉTHERS DÉRIVÉS DES ACIDES ORGANIQUES

Les éthers à acides organiques sont généralement peu stables. En outre, quand on veut les saponifier, leur décomposition ne doit pas être effectuée par les alcalis, qui entament le glucose régénéré.

On a recours alors soit aux acides, soit, et mieux encore, aux ferments; on imite ainsi le processus naturel. Dans une étude sur les éthers, on constate souvent que le produit se rapporte à la *glucosane* et non au glucose. C'est ce qui résulte de l'étude des premiers types connus de ces composés (M. Berthelot).

### Glucoside monoacétique.

$$C^{12}H^2O^2(H^2O^2)^4(C^4H^4O^4).$$

Liquide huileux, amer, soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau. S'obtient au moyen de l'acide acétique cristallisable, ou mieux, au moyen de l'acide acétique anhydre (M. Berthelot).

Les termes supérieurs de la substitution acétique ont été préparés à l'aide de l'anhydride acétique par MM. Schutzenberger et Naudin. Ce sont les

**Glucoside diacétique**, $C^{12}H^2O^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2$;

**Glucoside triacétique**, $C^{12}H^2O^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^4)^3$;

**Glucoside tétracétique**, $C^{12}H^2O^2(C^4H^4O^4)^4$.

Ces composés sont solides, et d'apparence cristalline.

### Glucoside acétochlorhydrique.

$$C^{12}H^2O^2(C^4H^4O^4)^4(HCl).$$

Syn. : *Acétochlorhydrose*.

L'action du chlorure acétique sur le glucose a permis à M. Colley d'isoler un éther pentasubstitué du glucose. Ce composé est particulièrement intéressant, attendu qu'il cristallise, et fixe ainsi la valeur alcoolique du glucose.

La réaction s'effectue à la température ordinaire.

On reprend par le chloroforme, on neutralise au carbonate de soude et on sèche sur le chlorure de calcium.

Le produit est cristallisable, mais dans des conditions que l'on n'a pas encore déterminées exactement. Il est dextrogyre. Pouvoir rotatoire,

$$[\alpha]_D = +147^\circ.$$

C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, moins dans la benzine et le sulfure de carbone.

Il réduit la liqueur cupropotassique.

En solution alcoolique, le nitrate d'argent enlève tout le chlore.

## Glucoside acétonitrique.

$$C^{12}H^2O^2(C^4H^4O^4)^4(AzHO^6).$$

Syn. : *Acétonitrose*.

Découvert également par M. Colley.

Prismes obliques insolubles dans l'eau ; solubles dans l'alcool et l'éther.

Point de fusion, 145°.

Densité, 1,548. Pouvoir rotatoire,

$$[\alpha]_D = +159^\circ.$$

## Glucoside dibutyrique.

$$C^{12}H^2O^2(H^2O^2)^8(C^8H^8O^4)^2.$$

Découvert par M. Berthelot.

Liquide neutre, épais, jaunâtre. Très amer.

Il est soluble dans l'eau et réduit la liqueur de Fehling.

## Glucoside distéarique.

$$C^{12}H^2O^2(H^2O^2)^3(C^{36}H^{36}O^4)^2.$$

Découvert par M. Berthelot.

Composé solide, blanc, cireux, semblable à la stéarine.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Réduit la liqueur de Fehling.

## Glucoside dibenzoïque.

$$C^{12}H^{2}O^{2}(H^{2}O^{2})^{5}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}.$$

Découvert par M. Berthelot.

Liquide neutre, d'un goût amer et piquant.

L'alcool et l'acide chlorhydrique le décomposent en glucose et éther benzoïque.

## Glucoside tétratartrique.

$$C^{12}H^{2}O^{2}(H^{2}O^{2})(C^{8}H^{6}O^{12})^{4}.$$

On sait que l'acide tartrique se prête avec une facilité remarquable à la formation de combinaisons dérivées des sucres et des alcools polyatomiques.

Il rappelle en cela l'aptitude de l'acide butyrique à éthérifier les alcools.

Aussi obtient-on facilement les acides glucoso-tartriques.

Ces combinaisons se préparent en chauffant vers 120° le glucose et l'acide tartrique ou les sépare et les purifie en passant par les sels de chaux.

L'*acide glucosotétratartrique*, qui paraît exister dans le raisin mûr, est un acide quadribasique.

Son sel de chaux a pour formule

$$C^{12}H^{4}O^{4}(C^{8}H^{5}CaO^{12})^{4} + 2Aq.$$

Il ne fermente pas en présence de la levure.

Il réduit le tartrate cupropotassique.

A 100° l'acide sulfurique étendu le dédouble en glucose et acide tartrique.

### III. COMBINAISONS DU GLUCOSE AVEC LES ALCOOLS

Le glucose se combine aux alcools, aux phénols, etc.; et, en raison même de sa fonction polyatomique, les composés de ce genre sont extrêmement nombreux et variés. Nous n'aurons ici en vue que les produits naturels. Les types les plus simples proviennent de l'union de deux alcools distincts. Si les deux alcools sont deux glucoses, ou deux molécules de même glucose, on a, suivant la déshydratation, des saccharoses, des diglucosides, des polyglucosides, etc.

Enfin on connaît, en outre, des types mixtes résultant de l'association, en proportions variables, d'une glucose, d'un alcool ou phénol, et d'un acide ou aldéhyde, etc.

La multiplicité de ces dérivés est en quelque sorte illimitée, de même que leur complication moléculaire.

Pour procéder méthodiquement dans l'énumération de ces nombreux composés, en ne nous occupant que des plus importants parmi ceux que l'on connaît à l'heure actuelle, nous les classerons avec M. Berthelot en

### I. *Types simples.*

| | |
|---|---|
| Éthylglucose | $C^{12}H^{6}O^{6}(-)(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}$ |
| Salicine ou glucoside saligénique | $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4})$ |
| Arbutine ou glucoside hydroquinonique | $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{6}O^{4})$ |
| Mélitose ou glucoside eucalynique | $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})$ |
| Glucoside lévulosique (sucre de canne) | $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})$ |

### II. *Dérivés par déshydratation et polyglucosides.*

La déshydratation d'un glucose, ou sa combinaison à lui-même, fournit plusieurs classes de corps :

| | |
|---|---|
| Glucose | $C^{12}H^{12}O^{12}$ |
| Glucosane | $C^{12}H^{10}O^{10}(-)$ |
| | $C^{12}H^{8}O^{8}(-)(-)$ |
| Etc. | |

Deux molécules combinées avec élimination de $H^{2}O^{2}$ donnent une sorte d'éther ou *diglucoside*, le maltose, $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})$.

Les *triglucosides* dérivent de la même manière de trois molécules de glucose.

Dextrine, $C^{12}H^{10}O^{10}[(C^{12}H^{10}O^{10})C^{12}H^{10}O^{10}]$

D'autres corps analogues, mais d'une complication plus grande, dérivent de plusieurs molécules de glucose. Ce sont les *polyglucosides*, comme l'amidon, le ligneux, le cellulose, la tunicine, etc.

Leur étude formera un ensemble qui sera décrit à part. (Voy. Chap. IV.)

### III. *Types mixtes.*

Ce sont les plus nombreux et les plus difficiles à classer. On peut les considérer, d'après les produits de leurs dédoublements, comme des dérivés du glucose directement, ou par l'intermédiaire de composés déjà complexes par eux-mêmes, qui représentent la combinaison de deux ou plusieurs des éléments qui figurent dans la constitution du produit total.

Voici quelques exemples :

Un *monoglucoside* complexe sera la *populine* ou glucoside saligénique et benzoïque,

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{14}H^{8}O^{4})(C^{14}H^{6}O^{4}).$$

On peut le considérer comme le dérivé benzoïque de la *salicine*, ou *glucoside saligénique*, laquelle représente un terme déjà simplifié, raison pour laquelle nous l'avons inscrite plus haut parmi les types simples.

La *phloridzine* est dans le même cas. C'est un monoglucoside phloroglucique et phloridzique,

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{12}H^{6}O^{6})(C^{18}H^{10}O^{6})$$

que l'on peut envisager comme dérivant de la *phlorétine*, ou phloroglucine phlorétique.

Un *diglucoside complexe* différera des précédents par l'aptitude à fournir deux molécules de glucose au lieu d'une seule. Citons le saccharose tétranitrique,

$$C^{12}H^2O^2(C^{12}H^{12}O^{12})(AzHO^6)^4,$$

ou glucoside lévulosique et tétranitrique artificiel ; l'*acide amygdalique* ou diglucoside benzylaloformique,

$$C^{12}H^8O^8(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{16}H^8O^6).$$

Un *triglucoside complexe* sera la *convolvuline*, dérivée de trois molécules de glucose unies à l'acide convolvulinique.

Enfin la cellulose nitrique nous montrera l'exemple d'un *polyglucoside complexe*.

Nous allons maintenant passer en revue les principaux composés de ce genre, en nous bornant à mentionner leurs réactions les plus caractéristiques, leur étude circonstanciée étant renvoyée aux ÉTHERS.

## GLUCOSIDES SIMPLES

### Éthylglucose.

$$C^{12}H^2O^2(H^2O^2)^2(—)(C^4H^4O^2)^2.$$

Nous signalons d'abord ce composé, attendu que c'est le premier glucoside artificiel qui ait été obtenu par la combinaison du glucose avec un alcool.

Il a été découvert par M. Berthelot.

C'est une huile fixe assez colorée, fort peu soluble dans l'eau et d'un goût amer.

Il réduit la liqueur cupropotassique.

### Salicine.

$$C^{12}H^2O^2(H^2O^2)^5(C^{14}H^6O^4)$$

Syn. : *Glucoside saligénique.*

Elle a été isolée en 1830, par Leroux, et étudiée principalement par M. Piria.

On l'a rencontrée dans les saules, les peupliers, le castoréum, l'ulmaire, etc.

On peut la rattacher à la *saligénine*, $C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$, dont il sera question plus loin à propos des alcools-phénols. (Voy. QUATRIÈME PARTIE.)

**Propriétés.** — La salicine cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 120°. Elle est dextrogyre.

Oxydée avec ménagement au moyen de l'acide nitrique étendu, elle donne naissance à l'*hélicine*, $C^{26}H^{16}O^{14}$. (Piria.)

L'hélicine cristallise. Elle représente l'aldéhyde de la salicine, puisqu'elle la reproduit par hydrogénation. Mais on peut l'envisager comme un glucoside dérivé de l'aldéhyde salicylique.

**Réactions.** — Avec l'acide nitrique concentré et bouillant, la salicine fournit de l'acide oxalique, de l'acide nitrosalicylique et finalement de l'acide picrique (M. Piria). Fondue avec l'hydrate de potasse, elle donne de l'acide salicylique, de l'acide oxalique et de l'hydrogène (Gerhardt) :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4}) + 8(KHO^{2}) = C^{14}H^{4}K^{2}O^{6} + 3(C^{4}K^{2}O^{8}) + 11H^{2}.$$

**Dérivés.** — Le chlore donne naissance à une série de dérivés de substitution. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge de sang, coloration qui disparaît par simple dilution.

L'acide acétique et les acides organiques se combinent à la salicine pour donner des éthers. (M. Berthelot.)

Bouillie avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique très dilué, la salicine se dédouble en *saligénine* et glucose. Cette réaction, découverte par M. Piria, se complique habituellement par la formation d'un anhydride résineux la *salirétine*, dérivée de plusieurs molécules de saligénine.

Le dédoublement en glucose et saligénine est plus net en soumettant la salicine à l'action de l'émulsine ou synaptase.

## Esculine.

$$C^{12}H^{2}O^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{18}H^{6}O^{8}).$$

Syn. : *Glucoside esculétique*.

Ce principe cristallisable a été découvert par Minor dans l'écorce du marronnier d'Inde, *Æsculus hippocastanum*.

On l'a rencontrée aussi dans la racine du *Gelsemium sempervirens*.

Elle fond à 160°. Elle est fluorescente en solution aqueuse.

Les acides et les ferments la dédoublent en un glucose, probablement différent du glucose ordinaire, et en *esculétine* (M. H. Schiff) :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}(C^{18}H^{6}O^{8})}_{\text{Esculine}} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + \underbrace{C^{18}H^{6}O^{8}}_{\text{Esculétine}}$$

## Arbutine.

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{6}O^{4}).$$

Syn. : *Glucoside hydroquinonique.*

Elle a été découverte par Kawalier dans la feuille de l'*Arctostaphylos uva ursi.* La plupart de ses propriétés ont été décrites par M. Strecker.

Aiguilles groupées en aigrettes solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique étendu et l'émulsine la dédoublent en glucose et hydroquinon

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Arbutine}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydroquinon}}$$

## Coniférine.

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{20}H^{12}O^{6}).$$

Syn. : *Glucoside coniférylique, — Laricine, — Abiétine.*

Découverte par M. Hartig dans le *Larix europæa,* elle a depuis été retrouvée dans d'autres conifères.

Son étude a surtout été approfondie par MM. Tiemann et Haarmann.

**Propriétés.** — La coniférine cristallise en aiguilles incolores peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Elle est lévogyre.

**Réactions.** — L'émulsine la dédouble en glucose et alcool coniférylique :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{20}H^{12}O^{6}) + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C^{20}H^{12}O^{6}}_{\text{Alcool coniférylique}}$$

Les acides étendus donnent la même réaction, mais avec moins de netteté, à cause de la polymérisation subséquente de l'alcool coniférylique mis en liberté.

L'oxydation ménagée par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique produit de la *vanilline,* $C^{16}H^{8}O^{6}$, ou aldéhyde méthylprotocatéchique.

En insistant davantage on obtient l'*acide vanillique,* $C^{16}H^{8}O^{8}$, et un glucoside qui en dérive, l'acide *glucoso vanillique,* $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{16}H^{8}O^{8})$. (V. Quatrième partie.)

## GLUCOSIDES MIXTES.

### Populine.

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{14}H^{8}O^{4})(C^{14}H^{6}O^{4}).$$

Syn. : *Glucoside saligénique et benzoïque.*

Elle a été isolée par Braconnot, et étudiée par M. Piria. On la trouve dans l'écorce et les feuilles des peupliers, d'où on peut l'extraire par un traitement très simple.

C'est un véritable éther benzoïque de la salicine, aussi M. H. Schiff en a-t-il fait la synthèse partielle en traitant la salicine par le chlorure ou l'anhydride benzoïque :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4})}_{\text{Salicine}} + C^{14}H^{5}ClO^{2} = \underbrace{C^{12}H^{8}O^{8}(C^{14}H^{8}O^{4})(C^{14}H^{6}O^{4})}_{\text{Populine}} + HCl.$$

Inversement, l'eau de baryte dédouble la populine en acide benzoïque et salicine.

La populine, oxydée avec précaution, donne naissance à un aldéhyde complexe, la *benzohélicine*, $C^{12}H^{8}O^{8}(C^{14}H^{6}O^{4}[-])(C^{14}H^{6}O^{4}$, réaction qui met en évidence la fonction alcoolique.

### Phlorizine.

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{4}O^{4}[C^{18}H^{10}O^{6}]).$$

Syn. : *Glucoside phloroglucique et phlorétinique.*

Découverte par MM. Stas et de Koninck, la phlorizine se rencontre dans l'écorce des racines de plusieurs arbres de la famille des Rosacées (pommier, poirier, prunier, cerisier, etc.). Il suffit d'épuiser par l'eau bouillante et de concentrer la liqueur.

**Propriétés.** — Aiguilles soyeuses retenant deux molécules d'eau de cristallisation. Presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et l'alcool.

Densité, 1,430.

La phlorizine est lévogyre :

$$[\alpha]_j = -50^{\circ} \text{ environ.} \qquad \text{(M. Hesse.)}$$

**Réactions.** — L'acide sulfurique concentré la colore en rouge.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus la changent à l'ébullition en glucose et *phlorétine* (M. Stas) :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{4}O^{4}[C^{18}H^{10}O^{6}])}_{\text{Phlorizine}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{4}(C^{18}H^{10}O^{6}}_{\text{Phlorétine}}$$

La phlorétine elle-même est la phloroglucine phlorétique.

D'après M. H. Schiff la phlorizine, chauffée à $+170^{\circ}$, se dédouble en phlorétine et glucosane, sans fixation d'eau.

## Caïncine.

Syn. : *Glucoside mannitique et quinovinique.*

Pelletier et Caventou ont découvert, dans la racine de Caïnça (*Chiococca anguifuga*), un principe cristallisé auquel ils ont donné le nom d'*acide caïncique*, en raison de son origine. Aujourd'hui on préfère l'appeler *caïnçine*, depuis qu'on sait que les acides étendus en effectuent le dédoublement en *quinovine* (voy. p. 350) et en un glucose qui, probablement, diffère du glucose ordinaire.

## Saponine.

$$C^{64}H^{54}O^{36}.$$

Syn. : *Triglucoside sapogénique.*

La saponine, par ses propriétés chimiques, se rapproche de la caïncine. On sait qu'elle mousse facilement, et ses propriétés détersives ont été depuis longtemps mises à profit. On s'en est servi dernièrement pour émulsionner de grandes quantités de pétrole.

M. Rochleder a montré qu'elle peut se dédoubler en trois molécules de sucre incristallisable et en *sapogénine*. C'est donc un triglucoside :

$$\underbrace{C^{64}H^{54}O^{36}}_{\text{Saponine}} + 2H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{28}O^{22}O^{4}}_{\text{Sapogénine}} + 3(C^{12}H^{12}O^{12})$$

### GLUCOSIDES COMPLEXES.

## Acide amygdalique.

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{16}H^{8}O^{6}).$$

Syn. : *Diglucoside benzylaloformique.*

C'est, par rapport à l'amygdaline, d'où il provient, un premier produit de dédoublement. (Liebig et Wöhler.)

L'émulsine le décompose en deux molécules de glucose, en acide formique et en aldéhyde benzoïque :

$$\underbrace{C^{12}H^{8}O^{8}(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{16}H^{8}O^{6})}_{\text{Acide amygdalique}} + 3H^{2}O^{2} = 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{2}H^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{2}.$$

## Amygdaline.

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{12}H^{12}O^{12})(C^{14}H^{6}O^{2}[C^{2}HAz]).$$

Syn. : *Diglucoside benzylalocyanhydrique.*

Ce glucoside est l'un des plus intéressants à tous points de vue.

Découvert par Robiquet et Boutron, il est le point de départ de la formation, dans la nature, de l'essence d'amandes amères, laquelle ne préexiste pas, comme on sait, dans les cellules des végétaux, mais provient de l'action ultérieure de l'émulsine sur l'amygdaline.

Si, dans l'acide amygdalique, on remplace l'acide benzylaloformique par son nitryle, on passe à l'amygdaline elle-même.

On sait que telles sont les relations de l'acide cyanhydrique à l'égard de l'acide formique.

L'amygdaline est très répandue dans la nature et en particulier dans les plantes rosacées de la tribu des amygdalées.

**Propriétés.** — Ce corps cristallise en belles aiguilles, retenant trois molécules d'eau. Elle est très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther.

Elle est lévogyre.

Par elle-même elle est peu toxique. Mais quand elle est soumise à l'action des acides étendus, ou mieux de l'*émulsine* ou synaptase, elle donne naissance à deux molécules de glucose, une molécule d'aldéhyde benzoïque et une molécule d'acide cyanhydrique, poison des plus actifs.

Ce dédoublement important a été signalé par Liebig et Wöhler, qui ont montré, d'autre part, qu'en présence des alcalis, l'amygdaline se dédouble en acide amygdalique et ammoniaque, ou bien en glucose, acide benzylaloformique et ammoniaque, suivant la proportion d'eau fixée dans la réaction :

1° $$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{40}H^{26}O^{24}}_{\text{Acide amygdalique}} + AzH^{3}$$

2° $$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 4(H^{2}O^{2}) = 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + \underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide benzylaloformique}} + AzH^{3}.$$

Il n'est pas inutile de remarquer combien sont différents à tous égards les produits de dédoublement formés aux dépens de l'amygdaline selon les conditions de la décomposition, qui ne met, d'ailleurs, en jeu que des énergies chimiques très faibles, et à la température ordinaire.

Cela permet d'expliquer la formation des combinaisons les plus diverses à partir d'un petit nombre d'éléments chimiques.

## Acide myronique.

$C^{20}H^{19}AzS^{4}O^{20}$

Découvert par Bussy, l'acide myronique se rencontre dans la moutarde noire, où il est combiné à la potasse. C'est un glucoside sulfuré.

La *myrosine*, substance albuminoïde soluble, qui se trouve aussi dans la graine de moutarde, mais dans des cellules séparées, arrivant, par l'intermédiaire de l'eau, au contact du myronate, le dédouble en glucose, essence de moutarde et sulfate acide de potasse :

$$\underbrace{C^{20}H^{18}AzS^{4}O^{20}}_{\text{Myronate de potasse}} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + \underbrace{C^{6}H^{4}(C^{2}AzHS^{2})}_{\text{Essence de moutarde}} + S^{2}KHO^{8}.$$

L'essence de moutarde est la partie active des sinapismes. Sa constitution et ses relations chimiques ont été décrits à propos des combinaisons allyliques (Voy. p. 144).

## Convolvuline.

$C^{62}H^{50}O^{32}$

Syn. : *Triglucoside convolvulinolique.*

On la retire des rhizomes du jalap.

Elle a été découverte par M. Mayer. C'est une substance blanche, gommeuse, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'acide sulfurique la colore en rouge. Par addition d'eau on voit se séparer une matière huileuse, le *convolvulinol*, $C^{26}H^{24}O^{6}$, dont la fonction paraît se rapprocher des acides ou des phénols, et il reste en solution trois molécules de glucose.

## Jalapine.

$C^{68}H^{56}O^{32}$

Syn. : *Triglucoside jalapinolique*, ou *Scammonine*.

On la retire soit du *Convolvulus orizabensis*, soit de la scammonée fournie par le *Convolvulus scammonia*. Elle apparaît homologue de la convolvuline (M. Mayer). Son dédoublement est analogue, elle donne trois molécules de glucose et du *jalapinol*, $C^{32}H^{30}O^{6}$.

## Digitaline.

Sous le nom de *digitaline*, on a décrit un certain nombre de substances commerciales, employées en thérapeutique, et qui sont, tantôt solubles dans l'eau et amorphes (MM. Homolle et Quevenne), tantôt cristallisées et presque insolubles (M. Nativelle).

M. Schmiedeberg les regarde comme des mélanges de plusieurs corps : *digitaline, digitonine, digitaléine,* d'une part, et de l'autre : *digitaline*, *digitoxine* et *paradigitogénine*.

Il semble que cet ensemble confus provienne de la coexistence de plusieurs glucosides dont les produits de dédoublement sont encore peu étudiés, hormis le glucose. Aussi la formule du produit total est-elle encore incertaine.

La digitaline cristallisée de M. Nativelle affecte la forme d'aiguilles incolores et brillantes, à peine solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et le chloroforme. La saveur est excessivement amère.

Les acides chlorhydrique et phosphorique donnent une dissolution verte. Le chloral anhydre s'y combine avec coloration vert jaunâtre qui, à chaud, passe au violet, puis au vert.

La propriété physiologique la plus saillante est de ralentir sensiblement les battements du cœur.

## Solanine.

$$C^{86}H^{71}AzO^{32}$$

Syn. : *Glucoside solanidique*.

Découverte par Desfosses dans les baies de la morelle (*Solanum nigrum*), elle existe aussi dans la majeure partie des solanées, et s'extrait ordinairement des pousses de pommes de terres germées. (M. Kromayer.)

Elle cristallise en aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 240°. Sa réaction est alcaline.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumise à l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique dilués et bouillants, la solanine se dédouble nettement en glucose et *solanidine*, $C^{50}H^{40}AzO^2$. (M. Zwenger et Kind) :

$$C^{86}H^{71}AzO^{32} + 3(H^2O^2) = \underbrace{C^{50}H^{41}AzO^2}_{\text{Solanidine}} + 3(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

La solanidine, hydrogénée par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, se détruit en donnant principalement de l'*acide butyrique* et de la *nicotine*. (M. Kletzinski.)

On connaît encore un grand nombre d'autres glucosides complexes de moindre importance, ou dont l'étude est moins avancée. Nous citerons simplement quelques noms avec les dédoublements probables.

**Aphrodescine.** Se dédouble en glucose et *télescine* (M. Rochleder).

**Apiine.** Dédoublable en glucose et matière floconneuse (M. Braconnot). Cette matière, cristallisable d'après M. Lindenborn, est l'*apigénine* (M. Geritchen).

**Argyrescine.** Se transforme en glucose et *argyrescéine* (M. Rochleder).

**Arnicine.** Donne du glucose par dédoublement (M. Walz).

**Bryonine.** Donne du glucose et un mélange de *bryorétine* et d'*hydrobryorétine* (M. Walz).

**Acide carminique.** Donne un sucre et du *rouge de carmin* (M. Schutzenberger).

**Acide cathartique.** Donne du glucose et de l'*acide cathartogénique* (MM. Dragendorff et Kubly).

**Chitine.** Donne du glucose (M. Berthelot) et de la *lactamide* (?) (M. Städeler).

**Colocynthine.** Donne du sucre et de la *colocynthéine* (M. Walz).

**Convallarine** et **Convallamarine.** Qui donnent du glucose de la *convallarétine* et de la *convallamarétine*, toujours d'après M. Walz.

**Coryamyrtine.** Fournit un glucose et diverses substances (M. Riban).

**Crocine.** Donne du glucose et de la *crocétine* (MM. Rochleder et L. Mayer).

**Cyclamine.** Fournit du glucose et de la *cyclamirétine* (M. de Luca).

**Daphnine.** Donne quatre molécules de glucose et de la *daphnétine* (M. Rochleder).

**Datiscine.** Se dédouble en glucose et *datiscétine* (M. Stenhouse).

**Elléborine** et **Elléboréine.** Glucose et *helléborétine* (MM. Husemann et Marmé).

**Acide escinique.** Donne du glucose et de la *télescine* (M. Rochleder).

**Fraxine.** Glucose et *fraxétine* (M. Rochleder).

**Gentiopicrine.** Glucose et *gentiogénine* (M. Kromayer).

**Glycodrupose.** Glucose et *drupose* (M. Erdmann).

**Glycyrrhizine.** Glucose et *glycyrrhétine* (M. Gorup-Besanez). D'après des expériences récentes, la glycyrrhétine est de l'*acide glycyrrhizique* (M. Habermann).

**Gratioline.** Glucose et *gratiolétine* (M. Walz).

**Ményanthine.** Glucose et *ményanthol* (M. Kromayer).

**Ononine** et **Onospine.** Glucose et *ononétine* (M. Illasiwetz).

**Phillyrine.** Glucose et *phylligénine* (M. Bertagnini).

**Robinine.** Glucose et *quercétine* (Zwenger et Dronke).

**Rubianique (acide).** Glucose et *alizarine* (M. Schunck).

Il en est de même de l'*acide rubérythrique*, qui est très voisin, si ce n'est identique avec le rubian.

**Syringine.** Glucose et *syringénine* (M. Kromayer).

**Thuygine.** Glucose et *thujétine* (MM. Rochleder et Kawalier).
Etc., etc. (Voy. QUATRIÈME PARTIE et aussi ÉTHERS.)

Bien que certains que ces dédoublements soient mal connus dans leur détail, et qu'il soit besoin, pour fixer définitivement la science, d'expériences nouvelles et confirmatives, l'ensemble de ces réactions est de nature à montrer la variété de constitution des glucosides complexes naturels.

§ II

# LÉVULOSE.

Formule { Équiv. $C^{12}H^{12}O^{12}$
{ Atom. $G^6H^{12}\Theta^6$.

Syn. . *Sucre incristallisable.*
Découvert par M. Dubrunfaut.
Le lévulose se rencontre (le plus ordinairement à l'état de sucre interverti) dans la plupart des fruits acides et sucrés. Il constitue la majeure partie du miel incristallisable (Soubeiran).
La saccharification de l'inuline fournit aussi du lévulose (M. A. Bouchardat), et c'est ainsi qu'on l'a isolé tout d'abord.

## PRÉPARATION

On peut partir de l'inuline, et la traiter, à l'ébullition, par de l'eau contenant 4 à 5 centièmes d'acide sulfurique. On élimine l'acide par la baryte, et on concentre dans le vide.
Plus habituellement, on l'extrait du sucre de canne, que l'on transforme d'abord en sucre interverti. La solution ayant une densité voisine de D=1,035, on l'agite, à la température de 20° ou 25°, avec 3 ou 4 centièmes de chaux éteinte. On filtre

rapidement et on refroidit à 0°. On voit bientôt se former des cristaux incolores de *lévuloside calcique*, $C^{12}H^{9}Ca^{3}O^{12}$, que l'on essore, qu'on lave à l'eau glacée et qu'on décompose par l'acide oxalique. Le lévulose pur reste en solution (M. Dubrunfaut, M. Péligot). On évapore, ou mieux on refroidit à — 10°, pour séparer l'eau à l'état de glace, du sirop de lévulose (Ch. Girard).

Jusqu'à ces temps derniers, on n'avait pas fait cristalliser le lévulose qui, pour cette raison, portait fréquemment le nom de *sucre incristallisable*. MM. Jungfleisch et Lefranc ont montré, d'abord sur le lévulose de l'inuline, puis sur le lévulose tiré du sucre de canne, que ce corps peut cristalliser.

Il suffit de le déshydrater par des lavages à l'alcool absolu, et de l'abandonner ensuite en vase clos. Le sirop de lévulose pur, ordinairement incristallisable, peut aussi donner une cristallisation de lévulose quand on fait cesser la sursaturation en introduisant un cristal préalablement obtenu. Mais la cristallisation s'effectue plus facilement dans une solution alcoolique tiède (M. Jungfleisch).

## PROPRIÉTÉS

Le lévulose cristallise en longues aiguilles brillantes, dont l'aspect se rapproche de celui de la mannite. C'est un corps déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu.

D'une saveur sucrée plus marquée que celle du glucose ordinaire, il s'en distingue surtout par son pouvoir rotatoire, auquel il doit d'ailleurs son nom. Il est *lévogyre*.

Rapporté à la teinte de passage, son pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]j = -106^{\circ}, \quad \text{à la température de } 15^{\circ}.$$

Il varie beaucoup avec la température, et diminue quand elle s'élève. C'est ainsi que, à + 90°, le pouvoir rotatoire du lévulose est réduit de moitié.

Ces particularités sont importantes à noter, surtout à cause du sucre interverti dont les propriétés optiques singulières tirent de là leur explication.

Ce mélange équimoléculaire de glucose et de lévulose ayant, à 15°, le pouvoir $[\alpha]j = -25^{\circ}$ qui représente la moyenne des deux déviations, quand on chauffe à 52°, on le voit diminuer de moitié; à 90° le pouvoir rotatoire s'annule, pour repasser à droite au-dessus de 90°. Le pouvoir du lévulose, en effet, est à ce moment inférieur à celui du glucose, qui demeure presque invariable.

## RÉACTIONS

A peu de chose près ce sont les réactions du glucose. Notons simplement les différences. Les alcalis et les ferments agissent plus facilement sur le glucose que sur le lévulose, tandis que c'est l'inverse pour la chaleur et les acides.

Chauffé pendant quatre jours à l'ébullition avec de l'acide sulfurique au dixième,

il se transforme en *acide lévulique*, $C^{10}H^8O^6$, bouillant à + 239°, fusible à + 31°.

Le glucose ordinaire peut aussi, mais plus difficilement, en fournir une petite quantité (MM. Von Grote et Tollens). Plus facilement aussi avec le lévulose qu'avec le glucose, on obtient, au moyen de la chaux hydratée, l'*acide glucique* et la *saccharine* (M. Péligot).

L'amalgame de sodium le transforme en mannite.

Le chlore à froid, ou le brome à + 100°, oxydent le lévulose pour donner de l'*acide glycollique*, très différent de l'acide gluconique fourni par le glucose (MM. Hlasiwetz et Habermann) :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 3O^2 = 3(C^4H^4O^6).$$

§ III

## GLUCOSE INACTIF

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

Syn. : *Mannitose.*

Nous avons vu, à propos de la mannite, que M. Gorup-Besanez en a dérivé, par oxydation, un aldéhyde offrant la formule et les principales propriétés des glucoses. Toutefois, ce glucose est inactif au point de vue optique, et c'est son caractère le plus saillant. On ne l'a pas encore obtenu à l'état de cristaux.

On le prépare en oxydant avec précaution la mannite, saturant par la chaux et précipitant par l'alcool les sels calcaires. Le mannitose reste en dissolution.

§ IV

## GALACTOSE

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

Syn. : *Lactose*, dénomination qu'il vaut mieux réserver au sucre de lait.

Le galactose a été découvert par M. Dubrunfaut. C'est l'un des glucoses qui se forment aux dépens du sucre de lait quand on le dédouble par hydratation, au moyen des acides étendus.

On opère habituellement à l'ébullition, à l'aide de l'acide sulfurique au vingtième. On laisse refroidir, on sature la majeure partie de l'acide par le carbonate de chaux, on termine par l'eau de baryte, dont l'excès est ensuite éliminé par un courant de gaz carbonique. On filtre et on évapore.

A la liqueur, concentrée en sirop, on ajoute de l'alcool : le galactose est précipité et le glucose reste en solution.

On fait cristalliser dans l'alcool (M. Fudakowski).

On peut aussi oxyder la gomme arabique au moyen de l'acide nitrique (M. Kiliani).

## PROPRIÉTÉS

Le galactose cristallise anhydre en prismes orthorhombiques fusibles vers 144°.

Le pouvoir rotatoire a été mesuré en premier lieu par M. Pasteur, qui l'a trouvé, par rapport à la teinte sensible :

$$[\alpha]j = +83°,22.$$

Ce pouvoir est presque double dans les premiers instants de la dissolution. Il varie un peu avec la température et la concentration.

En tenant compte de ces conditions, le pouvoir rotatoire du galactose est donné par la formule suivante :

$$[\alpha]_D = 83°,037 + 0,199P - [0,276 - 0,0025P]t,$$

dans laquelle P est le poids de galactose pour 100 parties de liquide, et $t$ la température (M. A. Rindell).

Une formule analogue,

$$[\alpha]_D = 83°,883 + 0,0785P = 0,209t,$$

a été proposée ultérieurement par M. Meissl.

Le galactose est soluble dans l'eau, surtout à chaud, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

## RÉACTIONS

Ce sont celles des glucoses fermentescibles en général. Le pouvoir réducteur sur la liqueur cupropotassique est à peu près le même que celui du glucose. Il n'est pas constant (M. Soxhlet).

Sous l'influence de l'acide nitrique le galactose donne naissance à l'acide mucique (M. Fudakowski).

L'amalgame de sodium le transforme en dulcite (M. G. Bouchardat).

En solution dans l'alcool méthylique, la baryte donne un précipité dont la formule est $4(C^{12}H^{11}BaO^{12})$ 2BaO.

Chauffé en tubes scellés à 160°, avec l'anhydride acétique, il fournit un éther pentasubstitué, etc. Et, d'une manière générale, les dérivés du galactose ou *galactosides* se forment comme les glucosides auxquels ils correspondent.

La différence principale consiste dans la production d'acide mucique par oxydation au moyen de l'acide nitrique, et dans la formation de l'acide *galactonique*, $C^{12}H^{10}O^{2}$, sous l'influence du brome à froid.

Cet acide cristallise dans le système clinorhombique, il fond à 100° environ, et se transforme en acide mucique en présence de l'acide nitrique (M. Kiliani).

§ V

## EUCALYNE

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

Dans les produits de dédoublement du mélitose des *Eucalyptus* d'Australie M. Berthelot a découvert un glucose non fermentescible, auquel il a donné le nom d'eucalyne. (Voy. p. 411.)

On la prépare en faisant agir la levure de bière sur le mélitose.

C'est une substance sirupeuse, dextrogyre,

$$[\alpha]_j = +63^o.$$

Elle réduit la liqueur de Fehling, et agit sur les solutions alcalines à la manière du glucose.

§ VI

## SORBINE

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

La sorbine a été extraite, en 1852, par Pelouze, du suc des baies de sorbier (*Sorbus aucuparia*), après fermentation dans des circonstances assez mal définies pour qu'il n'ait pas été possible, depuis lors, de répéter l'expérience.

La découverte a été faite après un an et plus de fermentations successives, mais la facilité avec laquelle le produit a été extrait, par simple évaporation, ainsi que son abondance, ne laissent place à aucun doute sur l'existence de la sorbine elle-même.

### PROPRIÉTÉS

La sorbine est incolore, de saveur franchement sucrée.

Elle cristallise en octaèdres orthorhombiques.

Densité, 1,654.

Très soluble dans l'eau, elle est peu soluble dans l'alcool.

Son pouvoir rotatoire varie peu, rapporte au jaune moyen; il est de

$$[\alpha]_j = -46^o,9.$$

La présence des acides ne le modifie pas.

La sorbine ne fermente pas, même après l'action des acides.

Elle réduit la liqueur de Fehling.

Le chlore à froid, la transforme en acide glycollique comme le lévulose (MM. Hlasiwetz et Habermann).

L'acide nitrique la convertit en acide oxalique.

Les alcalis sont dissous à froid, à chaud ils attaquent la sorbine avec coloration jaune ou brune et odeur de caramel.

Elle précipite par l'acétate de plomb ammoniacal.

La sorbine forme avec le sel marin une combinaison cristallisée.

A 100°, elle se combine peu à peu aux acides pour fournir des *sorbides* qui ont été étudiés principalement par M. Berthelot.

## § VII

# INOSINE

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 4Aq$$

Syn. : *Inosite*, — *Phaséomannite*, — *Nucite*.

Elle a été découverte par M. Schérer, en 1850, dans le liquide musculaire (ἴς, ἰνός, muscle). Telle est l'origine du nom qu'elle porte. Rencontrée depuis dans diverses régions ou liquides de l'économie, et en particulier dans les urines des *inosuriques*, elle a été retrouvée dans les haricots verts par M. Vohl, qui lui a donné le nom de *phaséomannite*. Les deux substances étant identiques, les deux termes sont synonymes. L'inosite se trouve donc soit dans le règne animal, soit dans le règne végétal.

M. Cloetta et M. Marmé ont perfectionné le mode d'extraction.

Dernièrement M. Hilger a proposé de tirer l'inosine du moût de raisin, et MM. Tanret et Villiers ont pu la préparer au moyen des feuilles de noyer, etc.

Le rendement varie de 1 à 7 grammes par kilogramme.

En somme la préparation revient à épuiser par l'eau la matière première. On purifie la solution obtenue par des précipitations fractionnées au moyen de la chaux éteinte, puis de l'acétate neutre de plomb.

On filtre et on précipite l'inosine par l'acétate de plomb ammoniacal.

Le précipité, lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'inosine ; on purifie par cristallisation.

### PROPRIÉTÉS

L'inosine cristallisée retient quatre équivalents d'eau. Elle se présente sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, efflorescents.

Densité à + 15° : 1,1524.

Anhydre, l'inosine fond à 210°, et peut cristalliser vers 100° en aiguilles radiées.

Elle se dissout dans huit ou dix fois son poids d'eau, elle est insoluble dans l'éther et l'alcool absolu.

Elle est sans action sur la lumière polarisée.

L'inosine ne fermente pas sous l'influence de la levure, mais elle peut éprouver la fermentation lactique (M. Schérer) ou paralactique (M. Hilger).

La chaleur jusque vers 210° ne l'altère pas sensiblement; au delà elle se décompose, et finit par se carboniser avec odeur de sucre brûlé.

Les alcalis ou les acides étendus ne l'attaquent pas, même à 100°.

Elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

Elle résiste à l'action de l'ozone (M. Gorup-Besanez).

L'acide nitrique concentré, ou mêlé d'acide sulfurique, la transforme en *inosine hexanitrique*, $C^{12}(AzHO^6)^6$ (M. Vohl).

Les eaux mères retiennent de l'*inosine trinitrique*, $C^{12}(H^2O^2)^3(AzHO^6)^3$.

Cristallisée dans l'alcool, l'inosine hexanitrique s'obtient en rhomboèdres assez volumineux, peu solubles dans l'eau. Chauffée brusquement, elle déflagre; sous le marteau, elle détone. En solution alcaline, elle réduit la liqueur cupropotassique.

M. Schérer a fait connaître, pour la recherche de l'inosine, une réaction assez commode qui s'effectue de la manière suivante :

Sur une lame de platine, on évapore le mélange avec un peu d'acide nitrique, le résidu sec est humecté d'ammoniaque et additionné d'un peu de chlorure de calcium. On évapore de nouveau à siccité et, s'il y a de l'inosine, on voit apparaître une belle coloration rose.

L'acétate de plomb ammoniacal précipite l'inosine, mais le précipité ne paraît pas avoir une composition bien définie et constante.

## § VIII

## DAMBOSES

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

Dans le caoutchouc brut du Gabon, M. A. Girard a découvert, en 1868, une substance sucrée, la *dambonite*, $C^{12}H^8O^8(C^2H^4O^2)^2$, laquelle n'est autre chose que l'éther diméthylique d'un isomère des glucoses, le *dambose*, obtenu par M. Girard en traitant la dambonite par les hydracides.

A côté de la dambonite sont venues se placer la *bornésite* du caoutchouc de Bornéo, et la *matésite* du caoutchouc de Madagascar.

Ce sont des éthers monométhyliques de deux damboses isomères, qui diffèrent, par leur fusibilité, du dambose extrait de la dambonite.

On voit donc ici se former un groupe, encore peu connu, de glucoses à propriétés spéciales.

Le dambose se prépare avec une facilité remarquable au moyen de la dambonite et de l'acide iodhydrique concentré.

### PROPRIÉTÉS

C'est une substance neutre, blanche, cristallisée, très stable, dont la saveur est sucrée.

Elle appartient au système clinorhombique.

Point de fusion : 212°.

Le dambose est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Il résiste sans décomposition à la température de + 230°.

Il est sans action sur la liqueur cupropotassique.

Il ne subit ni la fermentation alcoolique, ni la fermentation lactique.

L'acide azotique bouillant le transforme en acides saccharique et oxalique.

L'acide sulfurique concentré s'y combine pour former un acide conjugué qui réduit la liqueur cupropotassique.

En outre, M. Champion a préparé, au moyen d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, un *dérivé nitré* du dambose qui cristallise dans l'alcool et détone par le choc.

## § IX

## ARABINOSE

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

Ce glucose non fermentescible a été découvert par M. Scheibler, qui l'avait nommé primitivement *pectinose*, attendu qu'il l'a retiré en premier lieu de la betterave. Ayant ultérieurement reconnu qu'il dérive de l'acide gummique ou arabique, il a changé la désignation de pectinose pour lui substituer celle d'arabinose.

Pour préparer l'arabinose, on chauffe au bain-marie de la gomme avec de l'acide sulfurique dilué. L'opération est arrêtée quand la déviation à droite n'augmente plus.

On neutralise par le carbonate de baryte, et, après filtration, on évapore en consistance de sirop, puis on ajoute trois volumes d'alcool. On filtre, on concentre et on laisse cristalliser.

### PROPRIÉTÉS

Prismes incolores, brillants, appartenant au système orthorhombique, de saveur sucrée.

Point de fusion $+ 160°$.

L'arabinose est fortement dextrogyre :

$$[\alpha]j = + 118°.$$

La rotation est variable avec la température.

L'arabinose ne fermente pas en présence de la levure.

L'arabinose réduit la liqueur cupropotassique, et même en quantité un peu plus forte que le glucose ordinaire.

§ X

## PHÉNOSE

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

En faisant réagir l'acide hypochloreux sur la benzine, M. Carius a préparé, en 1866, un composé $C^{12}H^{9}Cl^{3}O^{6}$ ou $C^{12}(H^{2}O^{2})^{3}(HCl)^{3}$, considéré par lui comme la trichlorhydrine d'un alcool polyatomique, le phénose, qu'il a isolé de la manière suivante.

Le produit précédent une fois dissous dans l'alcool, on étend environ de 100 parties d'eau, on ajoute 3 parties de carbonate de soude, et on chauffe au bain-marie. La liqueur ne tarde pas à brunir.

On neutralise alors par l'acide chlorhydrique, on épuise par l'éther et on évapore à siccité la liqueur aqueuse.

Le résidu est repris plusieurs fois par l'alcool fort.

Finalement on précipite par l'acétate neutre de plomb, on filtre et on ajoute de l'ammoniaque et de l'acétate de plomb, de manière à entraîner le phénose dans un précipité plombique que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré. On sépare le chlore en agitant avec du carbonate d'argent, on décolore au noir animal et on évapore dans le vide.

### PROPRIÉTÉS

Le phénose est solide, amorphe, déliquescent, légèrement coloré. Sa saveur est sucrée.

A 100°, la décomposition commence, avec odeur de caramel. Les acides étendus le transforment en produits ulmiques.

L'acide azotique l'oxyde en donnant de l'acide oxalique.

L'acide iodhydrique le réduit en donnant de l'éther hexyliodhydrique.

Le phénose se combine au chlorure de sodium pour fournir un produit cristallisé.

Mais, en somme, l'étude de ce composé est peu avancée.

---

## § XI

Il existe encore un certain nombre de principes dont on a fait une description individuelle, en les rangeant à côté des glucoses.

C'est ainsi que M. Carlet a donné le nom **dulcitose** au composé obtenu par lui, à partir de la dulcite, dans les mêmes conditions que celles qui donnent naissance au mannitose, dérivé de la mannite par M. Gorup-Besanez. Il est sans action sur la lumière polarisée.

Un autre glucose inactif, mais *inactif par compensation*, appelé encore **sucre neutre**, serait le premier produit de l'inversion du saccharose dans l'alcool fort (M. Horsin-Déon), mais bientôt le produit prend un pouvoir rotatoire à gauche, et on arrive au sucre interverti ordinaire (Voy. p. 408).

L'existence de la **ptyalose** de M. Nasse n'est pas davantage à l'abri de toute contestation. Elle n'est pas admise par M. Musculus.

La **phlorose**, décrite par M. Hesse, qui l'a trouvée dans les produits de dédoublement de la phlorizine, et qu'il distingue des glucoses ordinaires par son point de fusion à + 74°, et sa rotation qui représente environ les 5/6 de celle du glucose, etc.

Il est besoin, à cet égard, d'expériences nouvelles, ainsi que pour plusieurs autres composés, dont l'étude est assez peu avancée pour qu'il soit préférable de la renvoyer à la QUATRIÈME PARTIE, consacrée aux composés dont la fonction alcoolique est mal définie, ou bien superposée à des fonctions différentes.

---

## BIBLIOGRAPHIE

Alluhn. *Journ. für prakt. Chem.*, (2), t. XXII, p. 46.
Amato. *Deut. Chem. Ges.*, 1871, p. 413.
Authon. *Chemic. Centralblatt*, 1859, p. 289.
Bertagnini. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIII, p. 351.
Berthelot. *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 289.
Berthelot. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVI, p. 72.
Berthelot *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LX, p. 96.
Berthelot. *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 230.
Biot et Pasteur. *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 606.
Bolley. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XC, p. 211.
Böttger. *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXX, p. 432.
Bouchardat. *Comptes rendus*, t. XXV, p. 274.
Bouchardat. *Répert. de Pharm.*, p. 295.
G. Bouchardat. *Comptes rendus*, t. LXXIII, 1008.
G. Bouchardat. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. XXVII, p. 79.
Braconnot. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIV, p. 296.
Braconnot. *Ann. de Chim. et Phys.*, t. LXXIV, p. 262.
Buignet. *Comptes rendus*, t. LI, p. 894.
Bussy. *Journ. de Pharm.* (2), t. XVI, p. 39.
Bussy. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LI, p. 390.
Carey-Lea. *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 415.
Carlet. *Comptes rendus*, t. LI, p. 37.
Champion. *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 114.
Claesson. *Deut. Chem. Ges.*, t. XIV, p. 1270.
Claesson. *Journ. für prakt. Chem.*, (2), t. XX, p. 1.
Colley. *Comptes rendus*, t. LXX, p. 401 et LXXVI, p. 436.
Colley. *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 436.
Cotton. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 546.
Dellfs. *Chem. News*, t. XXIV, p. 75.
Dragendorff et Kubly. *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 356.
Dubrunfaut. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXI, p. 17
Dubrunfaut. *Comptes rendus*, t. XLII, p. 231.
Dubrunfaut. *Comptes rendus*, t. XXV, p. 308.
Duflos. *Ann. der Chem. und Pharm.*, Nouv. Sér., t. VIII, p. 8.
Erdmann et Marchand. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXIX, p. 293.
Erdmann. *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 340.
Fileti. *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 441.
Fittig. *Veber die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate.* Tübingue, 1871.
Frémy. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVIII, p. 101.
Fudakowski. *Deut. Chem. Gess.*, 1876, p. 1602.
Fudakowsky. *Deut. Chem. Ges.*, t. XI, p. 1073.
A. Gautier. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 530.
Gay-Lussac et Pelouze. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIV, p. 220.
Gélis. *Comptes rendus*, t. LI, p. 331.
Gélis. *Comptes rendus*, t. LI, p. 331.
Gerhardt. *Traité de Chimie*, t. IV, p. 265.
A. Girard. *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 820.
Ch. Girard. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 155.
Gollaty. *Chem. News*, t. III, p. 186.
Gorup-Besanez. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXV, p. 211.
Gorup-Besanez. *Répert. Chim. pure*, 1862, p. 30.
Hlasiwetz et Pfaundler. *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCIV, p. 64.
Hlasiwetz et Habermann. *Bericht. Wiener Akad.*, t. LXII, p. 125.
Hlasiwetz. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIII, p. 290.
Hlasiwetz. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVI, p. 118.

Hlasiwetz et Habermann. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLV, p. 121.
Hlasiwetz et Habermann. *Deut. Chem. Ges.*, 1870, p. 486.
Hilger. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLX, p. 333.
Hönig et Rosenfeld. *Deut. Chem. Ges.*, 1877, p. 871.
Hoppe-Seyler. *Deut. Chem. Ges.*, 1871, p. 346.
Hünefeld. *Journ. für prakt. Chem.*, t. VIII, p. 560.
Husemann et Marmé. *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 455.
Hlasiwetz. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVI, p. 374 et LVII, p. 360.
Hyschl. *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXII, p. 504.
Jungfleisch et Lefranc. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, p. 675, et t. XXXV, p. 97.
Kawalier. *Journ. für prakt. Chem.*, t. LVIII, p. 193.
Kawalier. *Berich. Wiener Akad.*, t. XI, p. 344 et t. IX, p. 293.
Kiliani. *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 2304.
Kiliani. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCV, p. 145.
Knapp. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIV, p. 252.
Kosmann. *Journ. de Pharm.*, t. XXXVIII, p. 5.
Kromayer. *Archiv. der Pharm.*, (2), t CX, p. 27 et CIX, p. 18.
Kübell. *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 410.
Laurent. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXVI, p. 330.
Leroux. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIII, p. 440.
Liebig et Wöhler. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXIV, p. 185.
Liebig et Wöhler. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXIV, p. 185.
Lizenko. *Zeitschr. für Chem.*, 1864, p. 577.
Lorin. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1136.
Löwig. *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXIII, p. 133.
De Luca. *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 723.
Ludwig et Kromayer. *Archiv. der Pharm.*, (2), t. XCIX, p. 285.
Malapert. *Journ. de Pharm.*, (3), t. X, p. 339.
Marmé. *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 388 .
Maumené. *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1242.
W. Mayer. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLV, p. 494.
Meissl. *Journ. für prakt. Chem.*, (2), t. XXII, p. 46.
Millon et Reiset. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. VIII, p. 258.
Minor. *Archiv. de Pharm. de Brandes*, t. XXXVIII, p. 130.
Mitscherlich. *Poggend. Ann.*, t. LIX, p. 94.
Mulder. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXIX, p. 297; t. XXXIII, p. 224.
Musculus. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 66.
Otto. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXIX, p. 294.
Pasteur. *Comptes rendus*, t. XLII, p. 348.
Pasteur. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXII, p. 92.
Pelletier et Caventou. *Journ. de Pharm.*, t. XVI, p. 465-1830.
Pelouze. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXV, p. 222.
Piria. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXIV, p. 278, et XLIV, p. 366.
Piria. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XIV, p. 287, 257 et 292.
Piria. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXIX, p. 281.
Piria. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIV, p. 278, et XLIV, p. 366.
Renard. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. XVII, p. 321.
Riban. *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 76.
Rochleder et Hlasiwetz. *Répert. Chim. pure*, 1862, p. 469.
Rochleder et Schwartz. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXVIII, p. 373.
Rochleder. *Bericht. Wiener Akad.*, t. XXIV, p. 32.
Rochleder et L. Mayer. *Bericht. Wiener Akad.*, t. XXIX, p. 3.
Rochleder. *Bericht. Wiener Akad.*, t. XLVIII, p. 236.
Rochleder. *Bericht. Wiener Akad.*, t. VI, p. 433.
Rochleder et Hlasiwetz. *Bericht. Wiener Akad.*, 1850.
Rochleder. *Bull. Soc. Chim.*, 1863, p. 219.
Rochleder et Hlasiwetz. *Bull. de la Soc. Chim.*, t. IX, p. 386.
Robiquet et Boutron-Charlard. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIV, p. 352.
Sacchse. *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. XVI, p. 121.
Scheibler. *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 507.
Scheibler. *Deut. Chem. Ges.*, t. I, p. 108; t. VI, p. 612.
Scherer. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXV, p. 112.
H. Schiff, *Deut. Chem. Ges.*, 1871, p. 908.

H. Schiff. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIV, p. 5.
H. Schiff. *Zeitschr. für Chem.*, Nouv. Sér., t. IV, p. 658 et t. V, p. 1.
Soxhlet. *Journ. für prackt. Chem.*, (2), t. XXI, p. 227, 255 et 271.
Schunck. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXV, p. 366.
Schunck. *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXIII, p. 268.
Schunck. *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXVII, p. 154.
Schutzenberger et Naudin. *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 814.
Schutzenberger. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIV, p. 52.
Schwarz. *Deuts. Chem. Ges.*, 1872, p. 802.
Spirgatis. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVI, p. 289.
Stadeler. *Répert. Chim. pure*, 1859, p. 569.
Stas. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXIX, p. 367.
Stenhouse. *Chemic. Soc. Journ.*, t. XVI, p. 297.
Stenhouse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 167.
Strecker et Stas. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXIX, p. 367
Strecker. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIV, p. 184.
Strecker. *Repert. Chim. pure*, 1859, p. 67.
Tanret et Villiers. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 398 et LXXXVI, p 486.
Tollens. *Deuts. Chem. Ges.*, 1876, p. 487.
Trommer. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIX, p. 361.
Vohl. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. L, p. 485.
Vohl. *Deuts. Chem. Ges.*, 1874, p. 106 et 1876, p. 984.
Von Grote et Tollens. *Deuts. Chem. Ges.*, 1877, p. 1444.
Walz. *N. Jahresb. Pharm.*, t. XIII, p. 175 et XV, p. 329.
Walz. *N. Jahresb. Pharm.*, t. X, p. 145 et p. 65.
Walz. *N. Jahresb. Pharm.*, t. XI, p. 21 et XIII, p. 355.
Wentzke. *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXV, p. 78.
Will et Körner. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXV, p. 257.
Will et Körner. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIX, p. 87.
Wöhler. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVII, p. 260.
Zwenger. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XC, p. 63.
Zwenger et Dronke. *Ann. der Chem. und Pharm.* (Suppl.), t. I, p. 257.
Zwenger et Kind. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXIII, p. 377.
Zwenger et Dronke. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 145.

# CHAPITRE III

## SACCHAROSES

Le groupe des saccharoses date de 1860, époque à laquelle il a été institué par M. Berthelot.

Il comprend à l'heure actuelle :

Le saccharose type, ou sucre de canne,
Le mélitose,
Le tréhalose,
Le mélézitose,
Le maltose,
Le lactose.

Il convient peut-être d'y ajouter le *parasaccharose* de M. Jodin, et aussi la *triticine* de M. H. Müller, mais il en faut retrancher le *synanthrose* de M. Popp, reconnu dernièrement identique avec la *lévuline* de MM. Ville et Joulie

§ 1

## SUCRE DE CANNE

Formule { Équiv . . . . . $C^{24}H^{22}O^{22}$.
{ Atom . . . . . $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Syn. : *Saccharose, — Sucre candi, — Sucre ordinaire.*

### HISTORIQUE

Depuis une antiquité déjà très reculée le sucre est connu des Chinois et des Hindous ; son importation en Europe date à peu près d'Alexandre le Grand.

Mais à l'époque de la domination romaine, il ne paraît pas qu'on ait connu le

sucre autrement qu'à l'état de miel. Galien, né en 232, ne semble pas avoir notion du sucre concret. Il faut arriver jusqu'à l'époque arabe (Avicenne), au moyen âge, pour qu'il soit question de la fabrication du sucre à l'état cristallisé (Pegoletti, 1340, et aux colonies, Gonzalo de Veslosa, au XVI[e] siècle).

En Europe, la culture de la canne s'est d'abord établie en Sicile et dans le midi de l'Espagne. Ce n'est que fort lentement, et surtout à partir du siècle dernier, que l'usage de cet important produit s'est répandu de proche en proche dans tout le monde civilisé.

## ÉTAT NATUREL

On le rencontre dans un grand nombre de végétaux (Graminées, Ombellifères, Synanthérées, Rubiacées, Chénopodées, Tiliacées, Amentacées, Palmiers, etc., etc.), dont l'énumération complète nous entraînerait trop loin. D'ailleurs, il faut remarquer que le saccharose existe, transitoirement en quelque sorte, dans certaines plantes, et consécutivement à la formation et à la combinaison des glucoses, à la suite des phénomènes de maturation ou de transformation analogues (MM. Berthelot et Buignet).

Nous dirons seulement que, dans les colonies, le saccharose est fourni par la canne à sucre (*Saccharum officinarum*).

En Europe, depuis Marggraf et Achard, on l'extrait plutôt de la betterave (*Beta vulgaris*). Les Chinois et les Japonais le tirent du sorgho (*Sorghum saccharatum*). En Amérique, on se sert parfois de l'érable (*Acer saccharinum*). A Java, et dans l'archipel indien, on emploie pour fabriquer le sucre le palmier Axa (*Arenga saccharifera*), etc., etc.

Dans la fabrication en grand, le sucre est actuellement, suivant le climat, tiré de deux plantes seulement : la canne à sucre et la betterave.

## EXTRACTION DU SUCRE

L'énorme consommation du sucre à notre époque, et qui va croissant d'année en année, a fait depuis longtemps passer la préparation de ce produit dans le domaine de l'industrie.

Les appareils usités dans la fabrication ont subi des modifications et des perfectionnements successifs, qui en expliquent le nombre considérable.

Les questions purement industrielles ne rentrant pas dans notre cadre, nous éviterons d'entrer à cet égard dans des développements circonstanciés, nous chercherons seulement à indiquer l'état actuel de la question, à préciser les transformations sur lesquelles repose la séparation du sucre, en donnant seulement une idée de quelques-uns des appareils les plus employés.

L'extraction du sucre s'effectue par des procédés différents, suivant qu'elle a lieu en Europe, au moyen de la betterave, ou aux colonies, en opérant sur la canne à sucre.

**Sucre de canne proprement dit.** — Jusqu'à ces temps derniers, l'outillage usité aux colonies était d'une grande simplicité, à cause principalement des difficultés d'installation et de chauffage. Plus récemment, divers systèmes d'appareils appropriés à cette destination spéciale, ceux en particulier qui ont été construits à cet effet par l'usine Derosne et Cail, ont permis d'élever de plus d'un tiers l'ancien rendement, tout en donnant un produit de qualité supérieure.

En principe, voici à quoi se résume l'opération.

La canne à sucre coupée et écrasée dans des presses à cylindres, chauffés par la vapeur fournit, en *vesou*, les quatre cinquièmes de son poids. Le résidu ou *bagasse* sert comme combustible, qui est toujours rare dans les sucreries situées à l'intérieur des terres.

Le jus de canne, ou vesou, est immédiatement soumis à la *défécation* dans des chaudières chauffées à la vapeur dont la figure suivante donnera une idée.

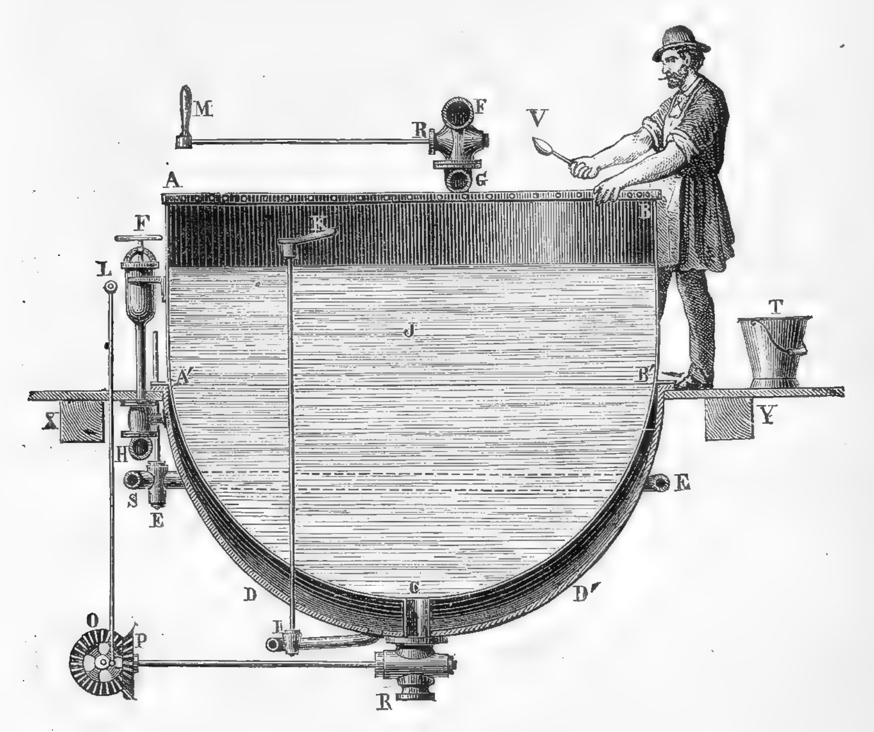



Fig. 35. — Chaudière à déféquer.

Le liquide est préalablement additionné de quelques millièmes de chaux, afin de lui conserver une réaction légèrement alcaline qui a pour but d'enrayer la fermentation.

Après défécation, la liqueur est filtrée dans des *filtres-presses*, appareils à grande surface, dans lesquels la filtration s'opère sous pression (fig. 36).

Puis on décolore en faisant passer à travers un cylindre de tôle] rempli de noir animal (fig. 38).

On évapore, soit à l'air libre dans une série de chaudières ou *batterie* (c'est l'ancien système), soit, et mieux, dans un appareil de concentration au moyen du

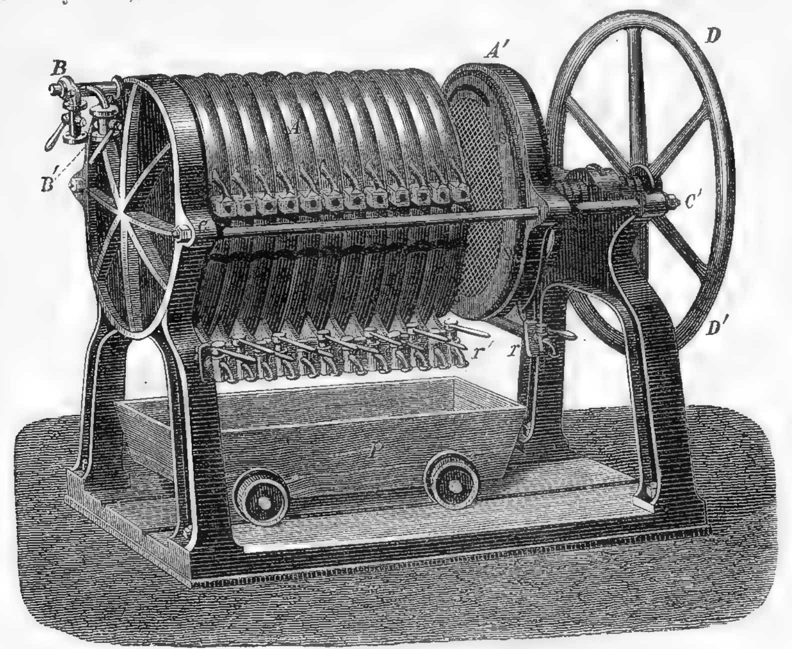



Fig. 36. — Filtre-presse.

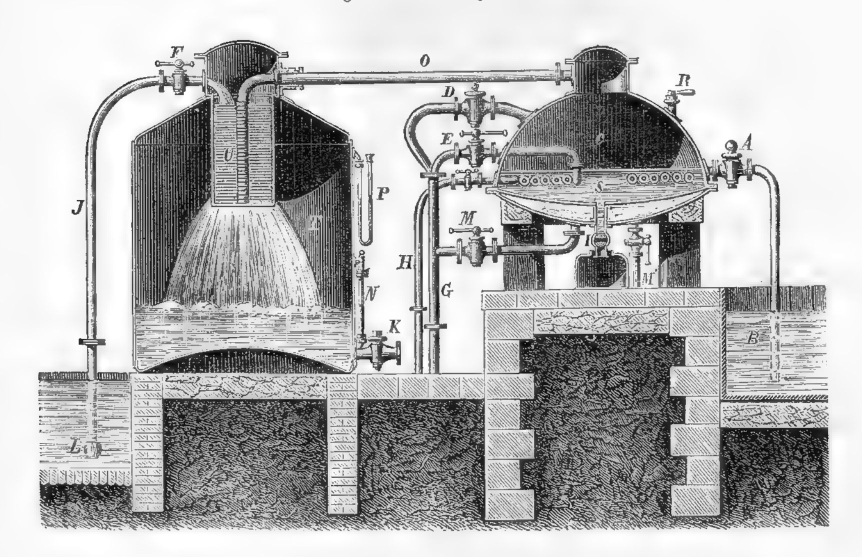



Fig. 37. — Appareil de Roth pour la concentration dans le vide.

vide, principe appliqué initialement par Howard, et dont plusieurs modifications ont été successivement employées.

La figure qui précède représente l'appareil de Roth, un des premiers dont les résultats aient été satisfaisants.

L'air est chassé par de la vapeur d'eau, et cette dernière, à son tour, condensée en T par l'eau froide, laisse dans l'appareil un vide relatif, qui permet à l'ébullition de s'effectuer en S au-dessous de 50 degrés. La concentration s'effectue ainsi rapidement et sans altération du sucre.

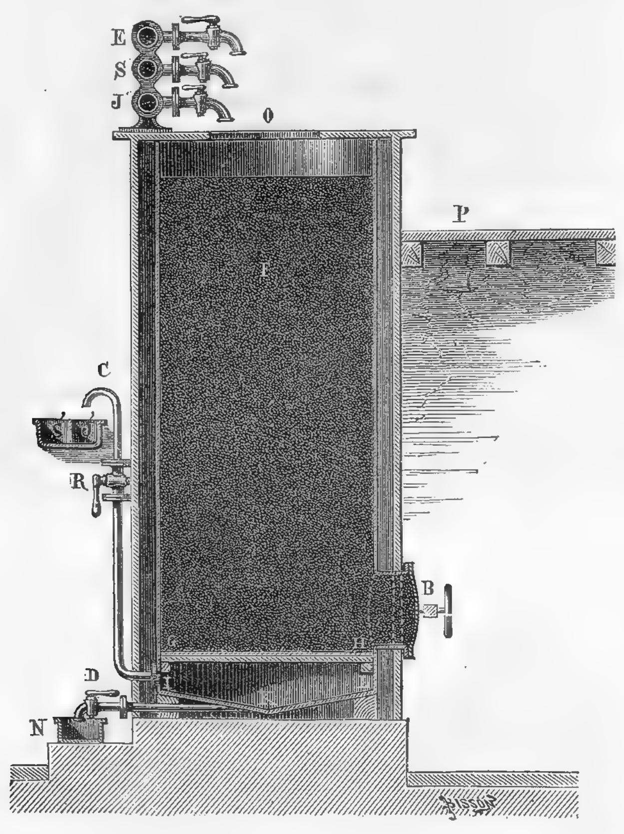



Fig. 38. — Filtre à noir animal.

A l'heure actuelle, on commence même à installer aux colonies l'appareil, plus perfectionné encore, dont il sera question plus loin à propos du sucre de betterave, sous le nom d'*appareil à triple effet*. (V. p. 39).

Le sirop étant amené à la concentration voulue, on le conduit dans les *cristallisoirs*, et, quand la cristallisation est terminée, le produit est essoré dans des appareils à force centrifuge ou *turbines*, puis *clairçé* avec un peu de sirop, ou même d'eau pure. C'est le *sucre premier jet*.

Les eaux mères, concentrées, fournissent un second produit plus coloré, ou *sucre de second jet*.

Et le résidu liquide, ou *mélasse*, est consommé directement ou soumis à la fermentation, ce qui produit le *rhum* ou le *tafia*.

Le sucre (anciennement *cassonnade*), ainsi obtenu aux colonies, est envoyé en Europe, où il est soumis au raffinage et transformé en pains.

**Sucre de betterave.** — En Europe, on traite presque exclusivement la racine de betterave de Silésie (variétés *collet rose* ou *collet vert*). C'est François Achard, descendant d'une famille française établie en Silésie, qui a monté en 1796, à Steinau-sur-Oder, la première fabrique destinée à l'extraction du sucre de la betterave. Tel est le point de départ de l'industrie sucrière qui a, depuis, acquis un développement immense, et qui produit annuellement, sur l'ancien continent, plus de 12 millions de quintaux de sucre cristallisé.

La betterave râpée est ensuite exprimée, et le jus déféqué ou soumis à la *double carbonatation* (MM. Perrier et Possoz), puis filtré au filtre-presse et décoloré au filtre Dumont, appareils que nous avons indiqués précédemment.

Ce système, le plus employé en France, est remplacé, principalement en Autriche-Hongrie, par un procédé d'épuisement des betteraves dit *par diffusion*.

L'idée première en est due à Mathieu de Dombasle, la forme sous laquelle elle est devenue pratique a été proposée par M. Robert.

En somme, les betteraves, divisées en *cossettes*, sont introduites dans des cylindres *diffuseurs*, où elles sont soumises à l'action méthodique de l'eau chauffée à 80°. L'épuisement se fait donc vers 75°, ce qui empêche la fermentation, tout en diminuant la proportion d'eau ; et comme le sucre passe dans l'eau chaude à travers les parois des cellules végétales, c'est-à-dire par dialyse, la majeure partie des produits albuminoïdes et des colloïdes restent dans les cossettes. Le produit final est d'autant plus pur et plus facile à traiter.

Le reste de l'opération s'effectue comme dans le procédé ordinaire. C'est-à-dire que le jus, décoloré au noir animal, est concentré dans le vide au moyen de l'appareil dit *triple effet*, dont l'ensemble est reproduit dans la figure ci-dessous.

Cet appareil, remarquablement ingénieux, amène le sirop à la densité de 1,2 environ.

On décolore à nouveau, si besoin est, au noir animal, et l'on procède enfin à la *cuite* dans le vide, laquelle donne, suivant la manière dont on la conduit, soit du *sucre en grains*, produit qui tend à devenir de plus en plus commercial (ce qui supprime en partie le raffinage), soit à des sucres de *premier jet*, de *second jet*, etc., que l'on recueille dans les *emplis* ou cristallisoirs, et qu'on purifie par turbinage.

Les mélasses sont elles-mêmes soumises au *traitement osmotique*, de M. Dubrunfaut, dans de vastes appareils à dialyse. Après leur avoir ainsi enlevé leurs sels minéraux, on en peut extraire encore de nouvelles quantités de sucre, et le résidu fermenté donne de l'alcool, que l'on sépare au moyen de l'appareil à colonne (Voy. p. 25), tandis que les vinasses retiennent des sels de potasse en quantité notable, et aussi des produits d'ordre différent dont on a pu dernièrement extraire des dérivés curieux, comme l'alcool allylique (Voy. p. 141), ou le chlorure de méthyle ainsi que des sels d'ammoniaques composées, etc. (M. Vincent).

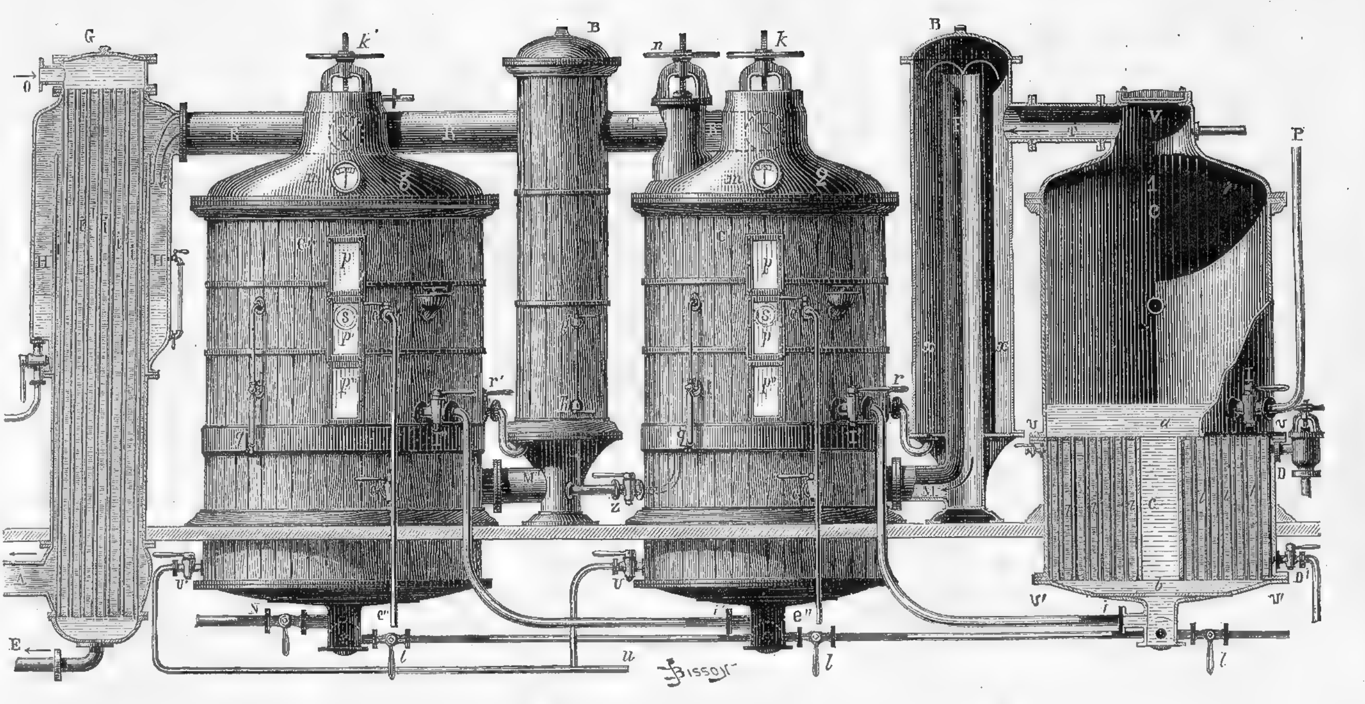



Fig. 39. — Appareil à triple effet.

## RAFFINAGE DU SUCRE

Le sucre, isolé comme il vient d'être dit, retient souvent 3 à 4 centièmes d'impuretés. Il n'a pas, d'autre part, la forme marchande qu'on est habitué à lui trouver dans le commerce.

L'opération du raffinage consiste à redissoudre le sucre brut dans un tiers d'eau environ. Après quoi on le décolore par l'action combinée du noir animal et de liquides albumineux, tels que le sang de bœuf, etc. Après coagulation, on soutire et on filtre au moyen du *filtre Taylor* formé par des sacs pelucheux.

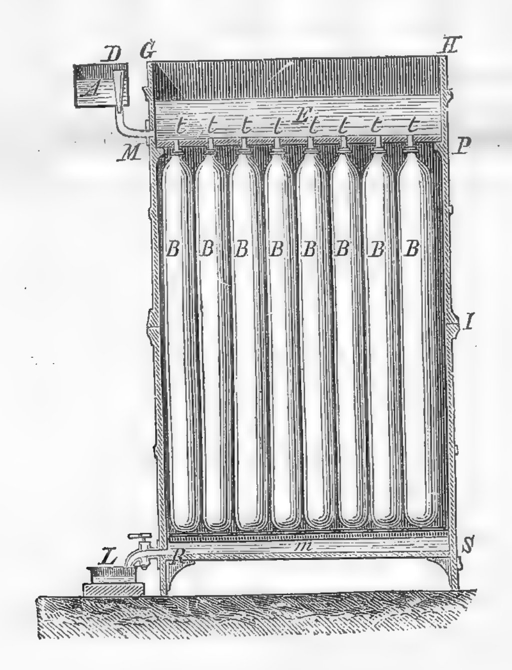



Fig. 40. — Filtre Taylor.

On décolore dans des filtres Dumont, puis, quand la concentration est convenable, et que la cristallisation commence, on trouble cette cristallisation en agitant pour briser les cristaux et on répartit la masse dans des moules coniques ou *formes*, dans lesquels le sucre achève de cristalliser en prenant la forme de *pains*.

Le pain de sucre une fois solidifié, on égoutte par l'ouverture inférieure, on déplace l'eau mère colorée par un sirop incolore, on égoutte à nouveau et on facilite l'essorage, soit en s'aidant de la turbine, soit en faisant le vide à l'intérieur du tube représenté sur la figure et dans lequel viennent déboucher les formes qui contiennent les pains.

Quant au *sucre candi*, on l'obtient en abandonnant à la cristallisation lente un

sirop concentré à 40° Baumé (soit 1,383 de densité à l'ébullition). On verse la cuite dans des bassines de cuivre, à l'intérieur desquelles on a tendu parallèlement

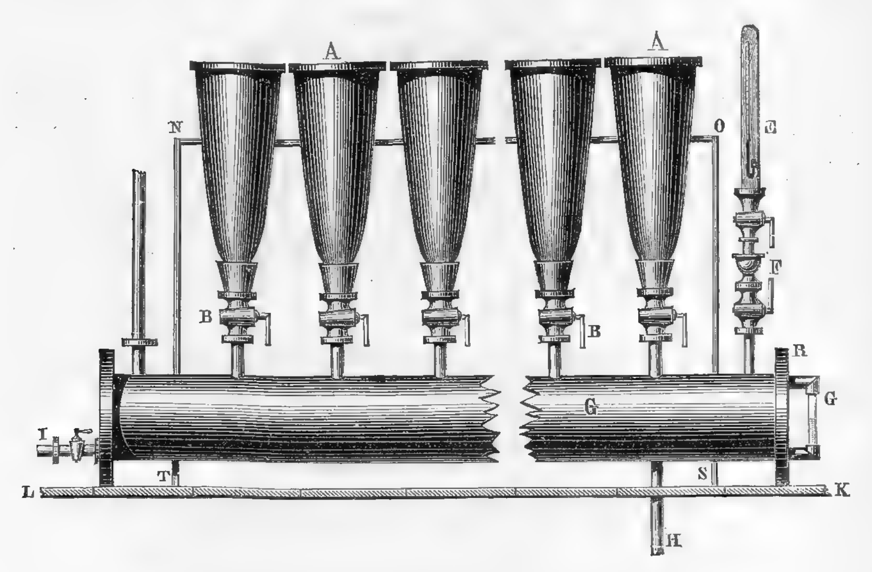



Fig. 41. — Clairçage et égouttage du sucre en pains.

des fils, sur lesquels se déposent les cristaux de sucre candi en même temps que sur les parois de la bassine.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le sucre de canne cristallise dans le système clinorhombique, avec facettes hémiédriques.

Formes habituelles : $m, p, h^1, a^1, e^1, d\,{}^1/_2$.

Angles principaux : $p\,h^1 = 103^\circ,30'$
$mm = 101^\circ,32'$
$e^1\,e^1 = 99^\circ$
$a^1 h^1 = 64^\circ,30'$

Rapport des axes : $a : b : c = 0,7952 : 1 : 0,7$,
angle des axes $b$ et $c = 76^\circ,44'$.

Les cristaux sont durs, anhydres, inaltérables à l'air, et, quand on les broie dans l'obscurité, ils deviennent phosphorescents.

Densité : 1,606.

Entre 0° et 100°, la dilatation est environ du neuvième du volume à 0°. Chaleur spécifique 0,301.

Le saccharose est dextrogyre :

$$[\alpha]_J = +73^\circ,8 ; \text{ ou } [\alpha]_D = +66^\circ,55.$$

Ce pouvoir rotatoire ne varie pas avec la température, ni avec la dilution de la liqueur. Le dosage du sucre par la méthode optique se fait donc avec exactitude.

Le sucre de canne est très soluble dans l'eau. A froid il se dissout dans la moitié environ de son poids d'eau, et cette dissolution, d'une consistance sirupeuse, c'est-à-dire peu mobile, porte le nom de sirop de sucre.

A $+80^{\circ}$ il ne faut plus que le quart du poids du sucre pour effectuer la dissolution ; à $+100^{\circ}$ la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sucre est réduite au cinquième.

La dissolution du sucre dans l'eau absorbe de la chaleur $-0^{cal},8$ à $+13^{\circ}$ pour 342 grammes de sucre (M. Berthelot).

La densité des solutions aqueuses peut se calculer approximativement par la formule suivante :

$$D = \frac{p + P}{p + \frac{5}{8} P},$$

dans laquelle $p$ est le poids de l'eau, et $P$ celui du sucre dissous.

Anciennement les densités des solutions sucrées étaient souvent rapportées aux indications de l'aréomètre Baumé.

Nous donnons ci-dessous, d'après Brix, le tableau comparatif des densités et des degrés Baumé pour les diverses concentrations. La proportion centésimale ou degré Brix est inscrite dans la colonne intitulée Brix.

La température est $+17^{\circ},5$.

| BRIX | BAUMÉ | DENSITÉS | BRIX | BAUMÉ | DENSITÉS |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1,0000 | 57 | 30,82 | 1,2724 |
| 2 | 1,11 | 1,0078 | 58 | 31,34 | 1,2782 |
| 4 | 2,23 | 1,0157 | 59 | 31,85 | 1,2840 |
| 6 | 3,34 | 1,0237 | 60 | 32,36 | 1,2899 |
| 8 | 4,45 | 1,0319 | 61 | 32.89 | 1,2958 |
| 10 | 5,56 | 1,0401 | 62 | 33,38 | 1,3018 |
| 12 | 6,66 | 1.0485 | 63 | 33,89 | 1,3078 |
| 14 | 7,77 | 1,0570 | 64 | 34,40 | 1,3138 |
| 16 | 8,87 | 1,0657 | 65 | 34,90 | 1,3199 |
| 18 | 9,97 | 1,0744 | 66 | 35,40 | 1,3260 |
| 20 | 11,07 | 1,0833 | 67 | 35.90 | 1,3322 |
| 22 | 12,17 | 1,0923 | 68 | 36,41 | 1,3384 |
| 24 | 13,26 | 1,1015 | 69 | 36,91 | 1,3446 |
| 26 | 14,35 | 1,1107 | 70 | 37,40 | 1,3509 |
| 28 | 15,44 | 1,1201 | 71 | 37,90 | 1,3572 |
| 30 | 16,53 | 1,1297 | 72 | 38,39 | 1,3636 |
| 32 | 17,61 | 1,1393 | 73 | 38,89 | 1,3700 |
| 34 | 18,69 | 1,1491 | 74 | 39,38 | 1,3764 |
| 35 | 19,23 | 1,1541 | 75 | 39,87 | 1,3829 |
| 36 | 19,71 | 1,1591 | 76 | 40,36 | 1,3894 |
| 37 | 20,30 | 1,1641 | 77 | 40,84 | 1,3959 |
| 38 | 20,84 | 1,1692 | 78 | 41,33 | 1,4025 |
| 39 | 21,37 | 1,1743 | 79 | 41,81 | 1,4092 |
| 40 | 21,91 | 1,1794 | 80 | 42,29 | 1,4159 |
| 41 | 22,44 | 1,1846 | 81 | 42,78 | 1,4226 |
| 42 | 22,97 | 1,1898 | 82 | 43,25 | 1,4293 |
| 43 | 23,50 | 1,1950 | 83 | 43,73 | 1,4361 |
| 44 | 24,03 | 1,2003 | 84 | 44,21 | 1,4430 |
| 45 | 24,56 | 1,2056 | 85 | 44,68 | 1,4499 |
| 46 | 25,09 | 1,2110 | 86 | 45,15 | 1,4568 |
| 47 | 25,62 | 1,2164 | 87 | 45,62 | 1,4638 |
| 48 | 26,14 | 1,2218 | 88 | 46,09 | 1,4708 |
| 49 | 26,67 | 1,2278 | 89 | 46,56 | 1,4778 |
| 50 | 27,19 | 1,2328 | 90 | 47,02 | 1,4840 |
| 51 | 27,71 | 1,2383 | 92 | 47,95 | 1,4992 |
| 52 | 28,24 | 1,2439 | 94 | 48,86 | 1,5136 |
| 53 | 28,75 | 1,2495 | 96 | 49,77 | 1,5281 |
| 54 | 29,27 | 1,2552 | 98 | 50,67 | 1,5429 |
| 55 | 29.79 | 1,2609 | 100 | 51,56 | 1,5578 |
| 56 | 30,31 | 1,2666 | | | |

Les mélanges d'eau et d'alcool dissolvent le saccharose en proportion très variable, suivant la température. Si l'on représente comparativement par des courbes la solubilité du sucre dans l'eau pure et dans l'alcool étendu, on voit que la courbe de l'alcool faible, après s'être abaissée notablement au-dessous de celle de l'eau, se relève et vient la croiser en un point de l'échelle de température qui varie avec la concentration de l'alcool. On voit dès lors que, pour l'alcool faible, le sucre dissous dépasse ce que l'eau contenue dans le mélange pourrait dissoudre de sucre.

Tandis que, pour l'alcool fort, c'est l'inverse qui se produit. C'est ainsi que, à une solution sucrée saturée à 14°, si l'on ajoute son volume d'alcool elle reste saturée, mais si l'on augmente la quantité d'alcool absolu, une certaine proportion de sucre se dépose.

L'alcool absolu et froid ne dissout pas sensiblement de saccharose, non plus que l'éther.

L'alcool absolu bouillant dissout le sucre dans la proportion de 1 contre 80 d'alcool.

## RÉACTIONS.

**Chaleur.** — Le sucre, chauffé progressivement, fond vers 160° en un liquide clair qui, par refroidissement, se prend en une masse amorphe connue sous le nom vulgaire de *sucre d'orge*.

On sait que, peu à peu, ce produit repasse à l'état opaque, c'est-à-dire cristallisé.

Si l'on soutient pendant un certain temps la température de 160°, la modification est plus profonde, la molécule se dédouble en glucose et en lévulosane, comme l'a montré M. Gélis :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Saccharose.}} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Lévulosane.}}$$

A une température plus élevée, ou même en maintenant très longtemps la température de 150°, on arrive aux produits caraméliques.

*Caramélane*, $C^{24}H^{18}O^{18}$.

*Caramélène*, $C^{72}H^{50}O^{50}$, etc.

D'abord jaunes, puis bruns, enfin noirâtres quand ils deviennent insolubles, après quoi la matière se carbonise en se boursouflant.

Dans les produits qui distillent, on a pu isoler du *furfurol* et une substance nommée *assamare*.

**Hydrogène.** — L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, fournit principalement de la mannite.

**Oxygène.** — Les produits d'oxydation sont, en résumé, les mêmes que ceux du glucose et du lévulose. D'après M. Maumené, l'action du permanganate de potasse sur le sucre fournit un mélange d'*acide héxépique* $C^{12}H^{12}O^{16}$ et d'*acide trijiénique* $C^{6}H^{6}O^{10}$, dont les sels sont cristallisables.

**Alcalis.** — Le saccharose résiste à l'action des alcalis étendus, même à 100°. Au delà, la molécule est attaquée et les produits sont ceux que fournissent les glucoses.

A froid, il se forme des sucrates ou *saccharates*, étudiés principalement par MM. Péligot, Soubeiran, et par M. Berthelot, qui les désigne sous le nom de saccharosides.

## Saccharosides alcalins.

Avec la potasse et la soude, la combinaison se fait très facilement, et l'on peut constater sans difficulté que le sucre, chauffé à 100° avec une lessive de potasse ou de soude, éprouve une diminution dans son pouvoir rotatoire, diminution qui disparaît quand on neutralise l'alcali.

**Saccharoside barytique,** $C^{24}H^{20}Ba^2O^{22} + 2Aq$. — S'obtient en ajoutant à de l'eau sucrée une solution saturée et bouillante d'hydrate de baryte.

Le tout se prend en une masse de cristaux.

Ce composé présente un certain intérêt, à cause du rôle qu'il peut jouer dans la fabrication du sucre.

Sa solubilité dans l'eau est de un cinquantième, à + 15° comme à + 100°.

**Saccharosides calciques.** Syn. *Sucrates de chaux.* — On en connaît plusieurs. La chaux se dissout en proportion notable dans l'eau sucrée, et cela d'autant plus que la solution est plus concentrée, et la température plus basse. A l'ébullition, le produit se décompose en sucrate basique insoluble qui se précipite, et en sucrate complémentaire soluble.

La recombinaison s'opère pendant le refroidissement, et tout se redissout.

L'acide carbonique en excès s'empare de la chaux et régénère le saccharose.

Il se forme simultanément une certaine quantité de *sucrocarbonate de chaux* (M. Dubrunfaut, M. Horsin-Déon).

La solution de sucrate de chaux peut dissoudre un certain nombre d'oxydes métalliques comme l'alumine, le sesquioxyde de fer, celui de chrome, l'oxyde de cobalt et surtout l'oxyde de cuivre.

Les principaux saccharosides de chaux sont les suivants :

Le **saccharoside dicalcique,** $C^{24}H^{20}Ca^2O^{22} + 2Aq$.

Le **saccharoside tétracalcique,** $C^{24}H^{18}Ca^4O^{22} + 8Aq$.

Suivant la quantité de chaux dissoute par l'eau sucrée, on obtient l'un ou l'autre des composés précédents, ou bien un mélange des deux, quand on vient à précipiter par l'alcool.

Le **saccharoside hexacalcique,** $C^{24}H^{16}Ca^6O^{22} + 6Aq$, forme la partie principale du précipité formé par l'action de la chaleur sur les solutions sucrées saturées de chaux. Il se prend en masses gélatineuses rappelant l'aspect de l'albumine coagulée.

On connaît aussi plusieurs **saccharosides plombiques.** Le plus connu répond à la formule $C^{24}H^{18}Pb^4O^{22}$.

On le prépare en précipitant une solution concentrée de sucre par l'acétate de plomb ammoniacal.

C'est un composé insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool, soluble dans l'eau bouillante, ce qui permet de le faire cristalliser.

On l'obtient aussi par double décomposition entre le sucrate de chaux et l'acétate de plomb.

A chaud, la même opération donne naissance à un *saccharoside hexaplombique*.

On a décrit encore des combinaisons du saccharose avec les oxydes de fer, de cuivre, et des composés plus complexes dans lesquels différents oxydes métalliques sont combinés à une même molécule de saccharose. La théorie des alcools polyatomiques prévoit un grand nombre de composés de cet ordre.

**Sels minéraux.** — Le sucre de canne se combine avec certains sels et principalement avec les chlorures alcalins.

M. Violette a décrit le composé $C^{24}H^{22}O^{22}KCl$, du sucre avec le chlorure de potassium.

Ce corps est isomorphe avec le sucre lui-même, c'est-à-dire qu'il cristallise dans le système clinorhombique, et que les cristaux présentent les angles caractéristiques du saccharose. Il n'est pas déliquescent.

Avec le sel marin, le composé $C^{24}H^{22}O^{22}NaCl$ a été obtenu par M. Péligot. Il est en petits cristaux déliquescents. On le prépare anhydre, en solution alcoolique. Dans l'eau ou l'alcool aqueux, il cristallise avec deux molécules d'eau.

Le pouvoir rotatoire du saccharose n'est pas modifié.

Des combinaisons analogues avec le bromure de sodium et l'iodure de sodium ont été décrites, mais elles offrent peu d'intérêt.

Il en est de même de la combinaison du saccharose avec le borax de M. Sturenberg.

Certains sels métalliques, comme le sulfate de chaux, se dissolvent mieux dans l'eau sucrée que dans l'eau pure; d'autres, comme l'oxalate, le carbonate, le phosphate de chaux, y sont au contraire moins solubles.

## ANALYSE DES SOLUTIONS DU SUCRE DE CANNE

**Méthodes optiques.** — La recherche et le dosage du saccharose s'effectuent par des méthodes semblables à celles dont on a dit un mot à propos du glucose, mais ici la question est un peu plus complexe.

La principale difficulté consiste à reconnaître et doser le saccharose en présence du glucose.

C'est ainsi que, par fermentation, procédé qui se pratique absolument comme pour le glucose, on ne peut songer à distinguer l'une de l'autre ces deux matières sucrées.

Le pouvoir rotatoire fournit des indications plus précieuses, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif.

Les appareils, bien entendu, sont exactement les mêmes (Voy. p. 356), et il est indispensable de tenir compte des différences qui découlent de l'emploi de la lumière monochromatique, ou de celui de la teinte de passage.

Supposons que l'instrument dont on dispose soit un *saccharimètre de Soleil.*

Dans ce cas le pouvoir rotatoire du sucre de canne étant

$$[\alpha]j = +73°,8,$$

les acides étendus le réduisent aux trente-huit centièmes de sa valeur, en même temps que la rotation change de ligne en passant à gauche :

$$[\alpha]j = -25°.$$

Cette *inversion du sucre de canne* permet de le caractériser et de doser un mélange de glucose et de saccharose, puisque le pouvoir rotatoire du glucose est invariable, dans ces conditions, et toujours égal à

$$[\alpha]j = +57°,6.$$

Observons un mélange semblable au saccharimètre avant inversion.

Soit $x$ le poids de saccharose, $y$ celui du glucose contenu dans 100 cent. cubes, et enfin $d$ la déviation.

On a :

$$d = 73,8\,\frac{x}{100} + 57,6\,\frac{y}{100}$$

Effectuons l'inversion au moyen d'une addition de liquide acide calculée de manière à augmenter d'un dixième le volume initial. Nous aurons, en appelant $d'$ la déviation nouvelle :

$$\frac{11}{10}\,d' = 57,6\,\frac{y}{100} - 73,8 \times 0,38\,\frac{x}{100}$$

On a donc facilement deux équations qui permettent de déterminer $x$ et $y$, c'est-à-dire la proportion des deux sucres.

Pour un mélange de sucre de canne et de sucre interverti, on aurait de même, avant l'inversion :

$$-73,8\,\frac{x}{100}\,25 + \frac{y}{100} = d;$$

et après inversion :

$$73,8 + 0,38\,\frac{x}{100} - 25\,\frac{y}{100} = \frac{11}{10}\,d'.$$

Il est évident que les observations doivent se faire à une température voisine de 15°.

Enfin un mélange de sucre de canne, de glucose et de lévulose, en proportions quelconques, se traite d'une manière semblable.

Soit $x$ le sucre de canne, $y$ le glucose, $z$ le lévulose.

On commence par déterminer la quantité de l'ensemble du glucose et du lévulose au moyen de la liqueur de Fehling.

On

$$y+z=p.$$

Puis on procède comme précédemment.

Avant l'inversion l'équation est

$$d=73,8\frac{x}{100}+57,6\frac{y}{100}-106\frac{z}{100},$$

après l'inversion elle devient

$$\frac{11}{10}d'=-73,8\times 0,38\frac{x}{100}+57,6\frac{y}{100}-106\frac{z}{100}$$

En y joignant la première détermination on a trois équations à trois inconnues qui dès lors peuvent aisément se calculer.

On vérifie en dosant la totalité des glucoses, après inversion, au moyen de la liqueur cupropotassique.

**Liqueur cupropotassique.** — On admet que le saccharose n'agit pas sensiblement sur elle, et nous avons dit (Voy. page 353) que Trommer avait initialement proposé de l'employer pour reconnaître qualitativement le glucose, en présence du sucre de canne.

L'opération s'effectue de la manière la plus simple, et comme on l'a vu page 354.

Pour un mélange de glucose et de saccharose, on dose d'abord le glucose dans un premier essai, puis on intervertit le saccharose, et on dose à nouveau le glucose et le lévulose. Le sucre interverti réduit une nouvelle proportion de liqueur cuivrique. Mais il faut prendre pour le dosage le coefficient $\frac{19}{20}$, attendu que le saccharose, fixant $H^2O^2$, fournit en sucre interverti les $\frac{20}{19}$ de son poids. La différence des deux dosages, multipliée par $\frac{19}{20}$, donnera donc la quantité de sucre de canne.

Il est bon de vérifier le titre de la liqueur employée sur un poids connu de sucre de canne, interverti spécialement à cet effet.

Le sucre de canne réduit à peine la liqueur cupropotassique, surtout si la soude caustique n'est pas en trop forte quantité.

Toutefois la séparation du glucose et du saccharose n'est qu'approchée, et pour des traces de glucose, la liqueur de Fehling est insuffisante.

M. Possoz a proposé d'employer, dans ce cas, le liquide qui surnage quand on a précipité le réactif cupropotassique par un courant de gaz carbonique ou par les bicarbonates alcalins. Cette liqueur surnageante retient du cuivre, et, d'après lui, le sucre de canne est sans action entre 60° et 95°, tandis que le glucose ou le sucre interverti effectuent la réaction comme à l'ordinaire.

L'emploi de la liqueur cupropotassique, excellent comme moyen d'approximation, n'est jamais d'une exactitude rigoureuse.

C'est ce qui résulte en particulier de l'étude détaillée de la réduction de la liqueur cupropotassique par le sucre interverti et par différents glucoses, étude faite avec grand soin par M. Soxhlet, qui a mis en évidence l'influence de la concentration et de l'excès relatif des différents corps intervenant dans la réaction.

En résumé, pour avoir des dosages véritablement comparatifs, il est indispensable de se placer dans des conditions rigoureusement semblables.

En ce qui a trait au sucre interverti, M. Soxhlet a vu qu'il faut moins de sucre pour décolorer la liqueur de Fehling concentrée qu'il n'en faut pour la même liqueur étendue de 2, 3 ou 4 volumes d'eau.

2° De plus, si la quantité de sucre interverti est inférieure à celle qui amène la décoloration, le pouvoir réducteur augmente notablement. Ses chiffres à cet égard varient de 97 à 126, comme mesure de pouvoir réducteur.

3° Par conséquent, dans un dosage par addition successive de liqueur sucrée, la quantité de cuivre réduit va en décroissant pour un même poids de sucre. On voit dès lors que ce n'est pas un procédé rigoureux, et tous les chimistes, sans avoir comparé avec le même soin que M. Soxhlet les résultats de la méthode, avaient reconnu depuis longtemps que son exactitude a besoin de contrôle.

Telle quelle, néanmoins, c'est encore la meilleure des méthodes chimiques dites de réduction. (Voy. p. 355.)

### Tables de Clerget.

Afin d'éviter les calculs, et de faciliter le dosage du sucre en présence des substances incapables d'être modifiées par les acides, M. Clerget a dressé une table qui permet de déduire le dosage d'une double lecture au saccharimètre. En y joignant l'observation de la température du liquide, on a toutes les données pour trouver la proportion du sucre de canne au moyen des tables de Clerget.

Il est bien entendu que, l'inversion ayant eu lieu grâce à l'addition d'acide minéral occupant un dixième du volume primitif de la dissolution, la seconde lecture est effectuée au moyen d'un tube de 22 centimètres de longueur et non dans les tubes ordinaires ou de 20 centimètres. La dilution est ainsi compensée d'une manière suffisamment exacte.

Reste la température, qui fait beaucoup varier le pouvoir rotatoire du sucre interverti.

Tout d'abord on prend soin de refroidir dans une grande masse d'eau le matras dans lequel on a effectué l'inversion du sucre de canne. Néanmoins, il serait fort incommode de ramener rigoureusement les observations à la même température et c'est à cela surtout que les tables en question sont destinées à suppléer. S'il est difficile et long d'atteindre exactement par refroidissement une température fixe, en revanche rien n'est plus facile que d'obtenir rapidement une température comprise entre 10 degrés et 30 degrés par exemple.

Les tables ont été dressées pour les températures échelonnées de 10° à 35°, ce qui est très suffisant.

Cela posé, il devient très simple de déduire le dosage du sucre de canne.

Prenons un exemple. Une liqueur sucrée observée au saccharimètre à la température ordinaire, a donné d'abord + 35°. Après inversion elle donne en seconde lecture — 17°. La *variation* totale est donc de 52 degrés. Les deux chiffres s'ajoutent, puisqu'ils sont de part et d'autre du zéro. S'ils étaient tous deux du même côté, on retrancherait, au lieu d'ajouter, pour avoir la *variation* due à l'inversion elle-même.

La variation étant donc 52 degrés, reste à tenir compte de la température de la seconde lecture; soit 20 degrés cette température, on prend dans la table la colonne qui est intitulée 20° et on la suit jusqu'au chiffre qui se rapproche le plus de 52. On trouve ainsi 52,3 ; prenant alors la ligne horizontale jusqu'à la rencontre de la colonne B, on y trouve 63,76 qui correspond à 52,3, d'où l'on déduit 63,5 comme correspondant à 52.

Et tel est le titre cherché.

Cette table est d'un usage extrêmement commode et précieux, surtout pour les industriels, employés ou contremaîtres, pour lesquels il est indispensable d'obtenir le résultat par simple lecture.

Toutefois il est nécessaire de faire remarquer que la donnée première, la pesée initiale qui sert de base à la graduation, doit subir une rectification. Au lieu de 16gr,35 de sucre pur (qui doit donner la déviation de 100 degrés au saccharimètre), il convient, d'après les expériences de MM. A. Girard et de Luynes, de peser 16gr,19 seulement. Dès lors les titres en sucre pur indiqués par la table sont trop élevés. Ils doivent être corrigés et ramenés aux $\frac{16,19}{16,55}$ de la valeur fournie par les tables.

Enfin, il est bon de se rappeler que l'influence de certaines substances comme la saccharine (M. Péligot) doit entrer en ligne de compte dans les déterminations polarimétriques.

Et même, dans certains cas, les sucres de betteraves contiennent des quantités notables d'asparagine qui complique les observations. Son pouvoir rotatoire, lévogyre dans les liqueurs alcalines et ammoniacales, passe *à droite* sous l'influence des acides. C'est donc absolument l'opposé de l'inversion du sucre de canne : de là des perturbations (MM. Dubrunfaut, Champion, Pellet et Pasquier, etc.).

En résumé, il est nécessaire de contrôler l'une par l'autre les diverses méthodes, ainsi que cela se fait, par exemple, dans le procédé de MM. Riche et Bardy.

# TABLE DE M. CLERGET, POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES

NOTA. — Pour les liquides non soumis à l'acidulation, les deux dernières colonnes ont le caractère d'une table spéciale ; alors les chiffres de la colonne A représentent les nombres de degrés trouvés, et ceux de la colonne B les poids en grammes et centigrammes du sucre contenu dans un litre de liqueur.

Les nombres fournis par les analyses des sucres concrets seront nécessairement compris dans les cent premières lignes de la table ; les trente lignes suivantes ont été ajoutées pour l'analyse des principales liqueurs sucrées naturelles d'un titre élevé, particulièrement pour la détermination du titre du vesou et du jus de la betterave. S'il se présentait des liqueurs d'un titre encore plus élevé, on les ferait rentrer dans les limites de la table en les étendant d'eau dans un rapport déterminé et en tenant compte de cette dilution par le calcul.

| SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | TITRES cherchés | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10° | 11° | 12° | 13° | 14° | 15° | 16° | 17° | 18° | 19° | 20° | 21° | 22° | 23° | 24° | 25° | 26° | 27° | 28° | 29° | 30° | 31° | 32° | 33° | 34° | 35° | par poids A. | par vol. B. |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | gr. |
| 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,3 | 1 3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1 | 1,63 |
| 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2 | 3,27 |
| 4,2 | 4,1 | 4,1 | 4,1 | 4,1 | 4,1 | 4,1 | 4,1 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 3,9 | 3,9 | 3,9 | 3,9 | 3,9 | 3,9 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3 | 4,90 |
| 5,6 | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,4 | 5,4 | 5,4 | 5,4 | 5,4 | 5,3 | 5,3 | 5,3 | 5,4 | 5,3 | 5,2 | 5,2 | 5,2 | 5,2 | 5,2 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 4 | 6,54 |
| 6,9 | 6,9 | 6,9 | 6,9 | 6,8 | 6,8 | 6,8 | 6,8 | 6,7 | 6,7 | 6,7 | 6,7 | 6,6 | 6,6 | 6,6 | 6,6 | 6,5 | 6,5 | 6,5 | 6,5 | 6,4 | 6,4 | 6,4 | 6,4 | 6,3 | 6,3 | 5 | 8,17 |
| 8,3 | 8,3 | 8,3 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,1 | 8,1 | 8,1 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 7,9 | 7,9 | 7,9 | 7,9 | 7,8 | 7,8 | 7,8 | 7,7 | 7,7 | 7,7 | 7,7 | 7,6 | 7,6 | 6 | 9,81 |
| 9,7 | 9,7 | 9,7 | 9,6 | 9,6 | 9,5 | 9,5 | 9,5 | 9,4 | 9,4 | 9,4 | 9,3 | 9,3 | 9,3 | 9,2 | 9,2 | 9,2 | 9,1 | 9,1 | 9,1 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 8,9 | 8,9 | 8,8 | 7 | 11,44 |
| 11,1 | 11,1 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 10,9 | 10,9 | 10,8 | 10,8 | 10,8 | 10,7 | 10,7 | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,5 | 10,5 | 10,4 | 10,4 | 10,4 | 10,3 | 10,3 | 10,2 | 10,2 | 10,2 | 10,1 | 8 | 13,08 |
| 12,5 | 12,5 | 12,4 | 12,4 | 12,3 | 12,3 | 12,2 | 12,2 | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 12,0 | 12,0 | 11,9 | 11,9 | 11,8 | 11,8 | 11,7 | 11,7 | 11,6 | 11,6 | 11,6 | 11,5 | 11,5 | 11,4 | 11,4 | 9 | 14,71 |
| 13,9 | 13,8 | 13,8 | 13,7 | 13,7 | 13,6 | 13,6 | 13,5 | 13,5 | 13,4 | 13,4 | 13,3 | 13,3 | 13,2 | 13,2 | 13,1 | 13,1 | 13,0 | 13,0 | 12,9 | 12,9 | 12,8 | 12,8 | 12,7 | 12,7 | 12,6 | 10 | 16,35 |
| 15,3 | 15,2 | 15,2 | 15,1 | 15,1 | 15,0 | 15,0 | 14,9 | 14.8 | 14,8 | 14,7 | 14,7 | 14,6 | 14,6 | 14,5 | 14,5 | 14,4 | 14.3 | 14,3 | 14,2 | 14,2 | 14,1 | 14,1 | 14,0 | 14,0 | 13,9 | 11 | 17,98 |
| 16,7 | 16,6 | 16,6 | 16,5 | 16,4 | 16,4 | 16,3 | 16,3 | 16,2 | 16,2 | 16,1 | 16,0 | 16,0 | 15,9 | 15,8 | 15,8 | 15,7 | 15,7 | 15,6 | 15,5 | 15,5 | 15,4 | 15,4 | 15,3 | 15,2 | 15,2 | 12 | 19,62 |
| 18,1 | 18,0 | 17,9 | 17,9 | 17,8 | 17,7 | 11,7 | 17,6 | 17.5 | 17,5 | 17,4 | 17,3 | 17,3 | 17,2 | 17,2 | 17,1 | 17,0 | 17,0 | 16,9 | 16,8 | 16,8 | 16,7 | 16,6 | 16,6 | 16,5 | 16,4 | 13 | 21,25 |
| 19,5 | 19,4 | 19,3 | 19,2 | 19,2 | 19,1 | 19,0 | 19,0 | 18,9 | 18,8 | 18,8 | 18,7 | 18,6 | 18,5 | 18.5 | 18,4 | 18,3 | 18,3 | 18,2 | 18,1 | 18,1 | 18,0 | 17,9 | 17,8 | 17,8 | 17,7 | 14 | 22,89 |
| 20,8 | 20,8 | 20,7 | 20,6 | 20,5 | 20,5 | 20,4 | 20,3 | 20,2 | 20,2 | 20,1 | 20,0 | 19,9 | 19,9 | 19,8 | 19,7 | 19,6 | 19,6 | 19,5 | 19,4 | 19,3 | 19,3 | 19,2 | 19,1 | 19,0 | 19,0 | 15 | 24,52 |
| 22,2 | 22,2 | 22,1 | 22,0 | 21,9 | 21,8 | 21,8 | 21,7 | 21,6 | 21,5 | 21,4 | 21,4 | 21,3 | 21,2 | 21,1 | 21,0 | 21,0 | 20,9 | 20,8 | 20,7 | 20,6 | 20,6 | 20,5 | 20,4 | 20,3 | 20,2 | 16 | 26,96 |
| 23,6 | 23,5 | 23,5 | 23,4 | 23,3 | 23,2 | 23,1 | 23,0 | 22,9 | 22,9 | 22,8 | 22,7 | 22,6 | 22,5 | 22,4 | 22,3 | 22,3 | 22,2 | 22,1 | 22,0 | 21,9 | 21,8 | 21,7 | 21,7 | 21,6 | 21,5 | 17 | 27,79 |
| 25,0 | 24,9 | 24,8 | 24,7 | 24,7 | 24,6 | 24,5 | 24,4 | 24,3 | 24,2 | 24,1 | 24,0 | 23,9 | 23,8 | 23,8 | 23,7 | 23,6 | 23,5 | 23,4 | 23,3 | 23,2 | 23,1 | 23,0 | 22,9 | 22,9 | 22,8 | 18 | 29,43 |
| 26,4 | 26,3 | 26,2 | 26,1 | 26,0 | 25,9 | 25,8 | 25,7 | 25,6 | 25,5 | 25,5 | 25,4 | 25,3 | 25,2 | 25,1 | 25,0 | 24,9 | 24,8 | 24,7 | 24.6 | 24,5 | 24,4 | 24,3 | 24,2 | 24,1 | 24,0 | 19 | 31,06 |
| 27,8 | 27,7 | 27,6 | 27,5 | 27,4 | 27,3 | 27,2 | 27,1 | 27,0 | 26,9 | 26,8 | 26,7 | 26,6 | 26,5 | 26,4 | 26,3 | 26,2 | 26,1 | 26,0 | 25,9 | 25,8 | 25,7 | 25,6 | 25,5 | 25,4 | 25.3 | 20 | 32,70 |
| 29,2 | 29,1 | 29,0 | 28,9 | 28,8 | 28,7 | 28,6 | 28,4 | 28,3 | 28,2 | 28,1 | 28,0 | 27,9 | 27,8 | 27,7 | 27,6 | 27,5 | 27,4 | 27,3 | 27,2 | 27,1 | 27,0 | 26,9 | 26,8 | 26,7 | 26,6 | 21 | 34,33 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30,6 | 30,5 | 30,4 | 30,2 | 30,1 | 30,0 | 29,9 | 29,8 | 29,7 | 29,6 | 29,5 | 29,4 | 29,3 | 29,1 | 29,0 | 28,9 | 28,8 | 28,7 | 28,6 | 28,5 | 28,4 | 28,3 | 28,2 | 28,0 | 27,9 | 27,8 | 22 | 35,97 |
| 32,0 | 31,8 | 31,7 | 31,6 | 31,5 | 31,4 | 31,3 | 31,2 | 31,0 | 30,9 | 30,8 | 30,7 | 30,6 | 30,5 | 30,4 | 30,2 | 30,1 | 30,0 | 29,9 | 29,8 | 29,7 | 29,5 | 29,4 | 29,3 | 29,2 | 29,1 | 23 | 37,60 |
| 33,4 | 33,2 | 33,1 | 33,0 | 32,9 | 32,8 | 32,6 | 32,5 | 32,4 | 32,3 | 32,2 | 32,0 | 31,9 | 31,8 | 31,7 | 31,6 | 31,4 | 31,3 | 31,2 | 31,1 | 30,9 | 30,8 | 30,7 | 30,1 | 30,5 | 30,4 | 24 | 39,24 |
| 34,7 | 34,6 | 34,5 | 34,4 | 34,2 | 34,1 | 34,0 | 33,9 | 33,7 | 33,6 | 33,5 | 33,4 | 33,2 | 33,1 | 33,0 | 32,9 | 32,7 | 32,6 | 32,5 | 32,4 | 32,2 | 32,1 | 32,0 | 31,9 | 31,7 | 31,6 | 25 | 40,87 |
| 36,1 | 36,0 | 35,9 | 35,7 | 35,6 | 35,5 | 35,4 | 35,2 | 35,1 | 35,0 | 34,8 | 34,7 | 34,6 | 34,4 | 34,3 | 34,2 | 34,1 | 33,9 | 33,8 | 33,7 | 33,5 | 33,4 | 33,3 | 33,1 | 33,0 | 32,9 | 26 | 42,51 |
| 37,5 | 37,4 | 37,3 | 37,1 | 37,0 | 36,8 | 36,7 | 36,6 | 36,4 | 36,3 | 36,2 | 36,1 | 35,9 | 35,8 | 35,6 | 35,5 | 35,4 | 35,2 | 35,1 | 35,0 | 34,8 | 34,7 | 34,6 | 34,4 | 34,3 | 34,1 | 27 | 44,14 |
| 38,9 | 38,8 | 38,6 | 38,5 | 38,4 | 38,2 | 38,1 | 37,9 | 37,8 | 37,7 | 37;5 | 37,4 | 37,2 | 37,1 | 37,0 | 36,8 | 36,7 | 36,5 | 36,4 | 36,3 | 36,1 | 36,0 | 35,8 | 35,7 | 35,6 | 35,4 | 28 | 45,78 |
| 40,3 | 40,2 | 40,0 | 39,9 | 39,7 | 39,6 | 39,1 | 39,3 | 39,1 | 39,0 | 38,9 | 38,7 | 38,6 | 38,4 | 38,3 | 38,1 | 38,0 | 37,8 | 37.7 | 37,5 | 37,4 | 37,3 | 37,1 | 37,0 | 36,8 | 36,7 | 29 | 47,41 |
| 41,7 | 41,5 | 41,4 | 41,2 | 41,1 | 40,9 | 40,8 | 40,6 | 40,5 | 40,3 | 40,2 | 40,0 | 39,9 | 39,7 | 39,6 | 39,4 | 39,3 | 39,1 | 39,0 | 38,8 | 38,7 | 38,5 | 38,4 | 38.2 | 38,1 | 37,9 | 30 | 49,05 |
| 43,1 | 42,9 | 42,8 | 42,6 | 42,5 | 42,3 | 42,2 | 42,0 | 41,8 | 41,7 | 41,5 | 41,4 | 41,2 | 41,1 | 40,9 | 40,8 | 40,6 | 40,4 | 40,3 | 40,1 | 39,9 | 39,8 | 39,7 | 39,3 | 39,4 | 39,2 | 31 | 50,68 |
| 44,5 | 44,3 | 44,2 | 44,0 | 43,8 | 43,7 | 43,5 | 43,4 | 43,2 | 43,0 | 42,9 | 42,7 | 42,6 | 42,4 | 42,2 | 42,1 | 41,9 | 41,8 | 41,6 | 41,4 | 41,3 | 41,1 | 41,0 | 40,8 | 40,6 | 40,5 | 32 | 52,32 |
| 45,9 | 45,7 | 45,5 | 45,4 | 45,2 | 45,0 | 44,9 | 44,7 | 44,5 | 44,4 | 44,2 | 44,0 | 43,9 | 43,7 | 43,6 | 43,4 | 43,2 | 43,1 | 42,9 | 42,7 | 42,6 | 42,4 | 42,2 | 42,1 | 41,9 | 41,7 | 33 | 53,95 |
| 47,3 | 47,1 | 46,9 | 46,7 | 46,6 | 46,4 | 46,2 | 46,1 | 45,9 | 45,7 | 45,6 | 45,4 | 45,2 | 45,0 | 44,9 | 44,7 | 44,5 | 44,4 | 44,2 | 44,0 | 43,9 | 43,7 | 43,5 | 43,3 | 43,2 | 43,0 | 34 | 55,59 |
| 48,6 | 48,5 | 48,5 | 48,1 | 47,9 | 47,8 | 47,6 | 47,4 | 47,2 | 47,1 | 46,9 | 46,7 | 46,5 | 46,4 | 46,2 | 46,0 | 45,8 | 45,7 | 45,5 | 45,3 | 45,1 | 45,0 | 44,0 | 44,6 | 44,4 | 44,3 | 35 | 57,22 |
| 50,0 | 49,9 | 49,7 | 49,5 | 49,3 | 49,1 | 49,0 | 48,8 | 48,6 | 48,4 | 48,2 | 48,1 | 47,9 | 47,7 | 47,5 | 47,3 | 47,2 | 47,0 | 46,8 | 46,6 | 46,4 | 46,3 | 46,1 | 45,9 | 45,7 | 45,5 | 36 | 58,86 |
| 51,4 | 51,2 | 51,1 | 50,9 | 50,7 | 50,5 | 50,3 | 50,1 | 49,9 | 49,8 | 49,6 | 49,4 | 49,2 | 49,0 | 48,8 | 48,6 | 48,5 | 48,3 | 48,1 | 47,9 | 47,7 | 47,5 | 47,4 | 47,2 | 47,0 | 46,8 | 37 | 60,49 |
| 52,8 | 52,6 | 52,4 | 52,2 | 52,1 | 51,9 | 51,7 | 51,5 | 51,3 | 51,1 | 50,2 | 50,7 | 50,5 | 50,3 | 50,2 | 50,0 | 49,8 | 49,6 | 49,4 | 49,2 | 49,0 | 48,8 | 48,7 | 48,4 | 48,3 | 48,1 | 38 | 62,13 |
| 54,2 | 54,0 | 53,8 | 53,6 | 53,4 | 53,2 | 53,0 | 52,8 | 52,6 | 52,4 | 52,3 | 52,1 | 51,9 | 51,7 | 51,5 | 51,3 | 51,1 | 50,9 | 50,7 | 50,5 | 50,3 | 50,1 | 49,9 | 49,7 | 49,5 | 49,3 | 39 | 63,76 |
| 55,6 | 55,4 | 55,2 | 55,0 | 54,8 | 54,6 | 54,4 | 54,2 | 54,0 | 53,8 | 53,6 | 53,4 | 53,2 | 53,0 | 52,8 | 52,6 | 52,4 | 52,2 | 52,0 | 51,8 | 51,6 | 51,4 | 51,2 | 51,0 | 50,8 | 50,6 | 40 | 65,40 |
| 57,0 | 56,8 | 56,6 | 56,4 | 56,2 | 56,0 | 55,8 | 55,8 | 55,3 | 55,1 | 54.9 | 54,7 | 54,5 | 54,3 | 54,1 | 53,9 | 53,7 | 53,5 | 53,3 | 53,1 | 52,9 | 52,7 | 52,5 | 52,3 | 52,1 | 51,1 | 41 | 67,03 |
| 58,4 | 58,2 | 58,0 | 57,7 | 57,5 | 57,3 | 57,1 | 56,9 | 56,7 | 56,5 | 56,3 | 56,1 | 55,9 | 55,6 | 55,4 | 55,2 | 55,0 | 54,8 | 54,6 | 54,4 | 54,2 | 54,0 | 53,8 | 53,5 | 53,3 | 53,1 | 42 | 68,67 |
| 59,8 | 59,5 | 59,3 | 59,1 | 58,9 | 58,7 | 58,5 | 58,3 | 58,0 | 57,8 | 57 6 | 57,4 | 57,2 | 57,0 | 56,8 | 56,5 | 56,3 | 56,5 | 55,9 | 55,7 | 55,5 | 55,2 | 55,0 | 54,8 | 54,6 | 54,4 | 43 | 70,30 |
| 61,2 | 60,9 | 60,7 | 60,5 | 60,3 | 60,1 | 59,8 | 59,6 | 59,4 | 59,2 | 59,0 | 58,7 | 58,5 | 58,3 | 58,1 | 57,9 | 57,6 | 57,4 | 57,2 | 57,0 | 56,8 | 56,5 | 56,3 | 56,1 | 55,9 | 55,7 | 44 | 71,94 |
| 62,5 | 62,3 | 62,1 | 61,9 | 61,6 | 61,4 | 61,2 | 61,0 | 60,7 | 60,5 | 60,3 | 60,1 | 59,8 | 59,6 | 59,4 | 59,2 | 58,9 | 58,7 | 58,5 | 58,3 | 58,0 | 57,8 | 57,6 | 57,4 | 57,1 | 56,9 | 45 | 73,57 |
| 63,9 | 63,7 | 63,5 | 63,2 | 63,0 | 62,8 | 62,6 | 62,3 | 62,1 | 61,9 | 61,6 | 61,4 | 61,2 | 60,9 | 60,7 | 60,5 | 60,3 | 60,0 | 59,8 | 59,6 | 59.3 | 59,1 | 58,9 | 58,6 | 58,4 | 58,2 | 46 | 75,21 |
| 65,3 | 65,1 | 64,9 | 64,6 | 64,4 | 64,1 | 63,9 | 63,9 | 63,4 | 63,2 | 63,0 | 62,7 | 62,5 | 62,3 | 62,0 | 61,8 | 61,6 | 61,3 | 61,1 | 60,9 | 60,6 | 60,4 | 60,2 | 59,9 | 59,7 | 59,4 | 47 | 76,84 |
| 66,7 | 66,5 | 66,2 | 66,0 | 65,8 | 65,5 | 65,3 | 65,0 | 64,8 | 64,6 | 64,3 | 64,1 | 63,8 | 63,6 | 63,4 | 63,1 | 62,9 | 62,6 | 62,4 | 62,2 | 61,9 | 61,7 | 61,4 | 61,2 | 61,0 | 60,7 | 48 | 78,48 |
| 68,1 | 67,9 | 67,6 | 67,4 | 67,1 | 66,9 | 66,6 | 66,4 | 66,1 | 65,9 | 65,7 | 65,4 | 65,2 | 64,9 | 64,7 | 64,4 | 64,2 | 63,9 | 63,7 | 63,4 | 63,2 | 63,0 | 62,7 | 62,5 | 62,6 | 62,0 | 49 | 80,11 |
| 69,5 | 69,2 | 69,0 | 68,7 | 68,5 | 68,2 | 68,0 | 67,7 | 67,5 | 67,2 | 67,0 | 66,7 | 66,5 | 66,2 | 66,0 | 65,7 | 65,5 | 65,2 | 65,0 | 64,7 | 64,5 | 64,2 | 64,0 | 63,7 | 63,5 | 63,2 | 50 | 81,75 |
| 70,9 | 70,6 | 70,4 | 70,1 | 69,9 | 69,6 | 60,4 | 69,1 | 68,8 | 68,6 | 68,3 | 68,1 | 67,8 | 67,6 | 67,3 | 67,1 | 66,8 | 66,5 | 66,3 | 66,0 | 65,8 | 65,5 | 65,3 | 65,0 | 64,8 | 64,5 | 51 | 83,38 |
| 72,3 | 72,0 | 71,8 | 71,5 | 71,2 | 71,2 | 70,7 | 70,5 | 70,2 | 69,9 | 69,7 | 69,4 | 69 2 | 68.9 | 68,6 | 68,4 | 68,1 | 67,9 | 67,6 | 67,3 | 67,1 | 66,8 | 66,6 | 66,3 | 66,0 | 65,8 | 52 | 85,02 |
| 73,7 | 73,4 | 73,1 | 72,9 | 72,6 | 72,3 | 72,1 | 71,8 | 71,5 | 71,3 | 71,0 | 70,7 | 70,5 | 70,2 | 70,0 | 69,7 | 69,4 | 69,2 | 68,9 | 68,6 | 68,4 | 68,1 | 67,8 | 67,6 | 67,3 | 67,0 | 53 | 86,65 |
| 75,1 | 74,8 | 74,5 | 74,2 | 74,0 | 73,7 | 73,4 | 73,2 | 72,9 | 72,6 | 72 4 | 72,1 | 71,8 | 71,5 | 71,3 | 71,0 | 70,7 | 70,5 | 70,2 | 69,9 | 69,7 | 69,4 | 69,1 | 68,8 | 68,6 | 68,3 | 54 | 88,29 |
| 76,4 | 76,2 | 75,9 | 75,6 | 75,3 | 75,1 | 74,8 | 74,5 | 74;2 | 74,0 | 73,7 | 73,4 | 73,1 | 72,9 | 72,6 | 72,3 | 72,0 | 71,8 | 71,5 | 71,2 | 70,9 | 70,7 | 70,4 | 70,1 | 69,8 | 69,6 | 55 | 89,92 |
| 77,8 | 77,6 | 77,3 | 77,0 | 76,7 | 76,4 | 76,2 | 75,9 | 75,6 | 75,3 | 75,0 | 74,8 | 74,5 | 74,2 | 73,9 | 73,6 | 73,4 | 73,1 | 72,8 | 72,5 | 72,2 | 72,0 | 71,7 | 71,4 | 71,1 | 70,8 | 56 | 91,56 |
| 79,2 | 79,0 | 78,7 | 78.4 | 78,1 | 77,8 | 77,5 | 77,2 | 76,9 | 76,7 | 76,4 | 76,1 | 75,8 | 75,5 | 75,2 | 74,9 | 74,7 | 74,4 | 74,1 | 73,8 | 73,5 | 73,2 | 73,0 | 72,7 | 72,4 | 72,1 | 57 | 93,19 |
| 80,6 | 80,3 | 80,0 | 79,7 | 79.5 | 79,2 | 78,9 | 78,6 | 78,3 | 78,0 | 77,7 | 77,4 | 77,1 | 76,8 | 76,6 | 76,3 | 76,0 | 75,7 | 75,4 | 75,1 | 74,8 | 74,5 | 74,2 | 73,9 | 73,7 | 73,4 | 58 | 94,83 |
| 82,0 | 81,7 | 81,4 | 81,1 | 80,8 | 80,5 | 80.2 | 79,9 | 79,6 | 79,3 | 79,1 | 78,8 | 78,5 | 78,2 | 77,9 | 77,6 | 77,3 | 77,0 | 76,7 | 76,4 | 76,1 | 75,8 | 75,5 | 75,2 | 74,9 | 74,6 | 59 | 96,46 |
| 83,4 | 83,1 | 82,8 | 82,5 | 82,2 | 81,9 | 81.6 | 81,3 | 81,0 | 80,7 | 80,4 | 80,1 | 79,8 | 79,5 | 79,2 | 78,9 | 78,6 | 78,3 | 78,0 | 77,7 | 77,4 | 77,1 | 76,8 | 76,5 | 76,2 | 75,9 | 60 | 98,10 |
| 84,8 | 84,5 | 84,2 | 83,9 | 83,6 | 83,3 | 83,0 | 82,6 | 82,3 | 82,0 | 81,7 | 81,4 | 81,1 | 80,8 | 80,5 | 80,2 | 79,9 | 79,6 | 79,3 | 79,0 | 78,7 | 78,4 | 78,1 | 77,8 | 77,5 | 77,2 | 61 | 99,75 |

| SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | TITRES cherchés. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10° | 11° | 21° | 13° | 14° | 15° | 16° | 17° | 18° | 19° | 20° | 21° | 22° | 23° | 24° | 25° | 26° | 27° | 28° | 29° | 30° | 31° | 32° | 33° | 34° | 35° | par poids A. | par vol. B. |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | gr. |
| 86,2 | 85,9 | 85,6 | 85,2 | 84,9 | 84,6 | 84,2 | 84,0 | 83,7 | 83,4 | 83,1 | 82,8 | 82,5 | 82,1 | 81,8 | 81,5 | 81,2 | 80,9 | 80,6 | 80,3 | 80,0 | 79,7 | 79,4 | 79,0 | 78,7 | 78,4 | 62 | 101,57 |
| 87,6 | 87,2 | 86,9 | 86,5 | 86,3 | 86,0 | 85,7 | 85,4 | 85,0 | 84,7 | 84,4 | 84,1 | 83,8 | 83,5 | 83,2 | 82,8 | 82,5 | 82,2 | 81,9 | 81,6 | 81,3 | 80,9 | 80,6 | 80,3 | 80,0 | 79,7 | 63 | 103,00 |
| 89,0 | 88,6 | 88,3 | 88,0 | 87,7 | 87,4 | 87,0 | 86,7 | 86,4 | 86,1 | 85,8 | 85,4 | 85,1 | 84,8 | 84,5 | 84,2 | 83,8 | 83,5 | 83,2 | 82,9 | 82,6 | 82,2 | 81,9 | 81,6 | 81,3 | 81,0 | 64 | 104,64 |
| 90,3 | 90,0 | 89,7 | 89,4 | 89,0 | 88,7 | 88,4 | 88,1 | 87,7 | 87,4 | 87,1 | 86,8 | 86,4 | 86,1 | 85,8 | 85,5 | 85,1 | 84,8 | 84,5 | 84,2 | 83,8 | 83,5 | 83,2 | 82,9 | 82,5 | 82,2 | 65 | 106,27 |
| 91,7 | 91,4 | 91,1 | 90,7 | 90,4 | 90,1 | 89,8 | 89,4 | 89,1 | 88,8 | 88,4 | 88,1 | 87,8 | 87,4 | 87,1 | 86,8 | 86,5 | 86,1 | 85,8 | 85,5 | 85,1 | 84,8 | 84,5 | 84,1 | 83,8 | 83,5 | 66 | 107,91 |
| 93,1 | 92,8 | 92,5 | 92,1 | 91,8 | 91,4 | 91,1 | 90,8 | 90,4 | 90,1 | 89,8 | 89,4 | 89,1 | 88,8 | 88,4 | 88,1 | 87,8 | 87,4 | 87,1 | 86,8 | 86,4 | 86,1 | 85,8 | 85,4 | 85,1 | 84,8 | 67 | 109,54 |
| 94,5 | 94,2 | 93,8 | 93,5 | 93,2 | 92,8 | 92,5 | 92,1 | 91,8 | 91,5 | 91,1 | 90,8 | 90,4 | 90,1 | 89,8 | 89,4 | 89,1 | 88,7 | 88,4 | 88,1 | 87,7 | 87,4 | 87,0 | 86,7 | 86,4 | 86,0 | 68 | 111,18 |
| 95,9 | 95,6 | 95,2 | 94,9 | 94,5 | 94,1 | 93,8 | 93,5 | 93,1 | 92,8 | 92,5 | 92,1 | 91,8 | 91,4 | 91,1 | 90,7 | 90,4 | 90,0 | 89,7 | 89,3 | 89,0 | 88,7 | 88,3 | 88,0 | 87,6 | 87,3 | 69 | 112,81 |
| 97,3 | 96,9 | 96,6 | 96,2 | 95,9 | 95,5 | 95,2 | 94,8 | 94,5 | 94,1 | 93,8 | 93,4 | 93,1 | 92,7 | 92,4 | 92,0 | 91,7 | 91,3 | 91,0 | 90,6 | 90,3 | 89,9 | 89,6 | 89,2 | 88,9 | 88,5 | 70 | 114,45 |
| 98,7 | 98,3 | 98,0 | 97,6 | 97,3 | 96,9 | 96,6 | 96,2 | 95,8 | 95,5 | 95,1 | 94,8 | 94,4 | 94,1 | 93,7 | 93,4 | 93,0 | 92,6 | 92,3 | 91,9 | 91,6 | 91,2 | 90,9 | 90,5 | 90,2 | 89,8 | 71 | 116,08 |
| 100,1 | 99,7 | 99,4 | 99,0 | 98,6 | 98,3 | 97,9 | 97,6 | 97,2 | 96,8 | 96,5 | 96,1 | 95,8 | 95,4 | 95,0 | 94,7 | 94,3 | 94,0 | 93,6 | 93,2 | 92,9 | 92,5 | 92,2 | 91,8 | 91,4 | 91,1 | 72 | 117,72 |
| 101,5 | 101,1 | 100,7 | 100,4 | 100,0 | 99,6 | 99,3 | 98,9 | 98,5 | 98 2 | 97,8 | 97,4 | 97,1 | 96,7 | 96,4 | 96,0 | 95,6 | 95,3 | 94,9 | 94,5 | 94,2 | 93,8 | 93,4 | 93,1 | 92,7 | 92,3 | 73 | 119,35 |
| 102,9 | 102,5 | 102,1 | 101,7 | 101,4 | 101,0 | 100,6 | 100,3 | 99,9 | 99,5 | 99,2 | 98,8 | 98,4 | 98,0 | 97,7 | 97,3 | 96,9 | 96,6 | 96,2 | 95,8 | 95,5 | 95,1 | 94,7 | 94,3 | 94,0 | 93,6 | 74 | 120,99 |
| 104,2 | 103,9 | 103,5 | 103,1 | 102,7 | 102,4 | 102,0 | 101,6 | 101,2 | 100,5 | 105,0 | 100,1 | 99,7 | 99,4 | 99,0 | 98,6 | 98,2 | 97,9 | 97,5 | 97,1 | 96,7 | 96,4 | 96,0 | 95,6 | 95,2 | 94,9 | 75 | 122,62 |
| 105,6 | 105,3 | 104,9 | 104,5 | 104,1 | 103,7 | 103,4 | 103,0 | 102,6 | 102,2 | 101,8 | 101,5 | 101,1 | 100,7 | 100,3 | 99,9 | 99,6 | 99,3 | 98,8 | 98,4 | 98,0 | 97,7 | 97,3 | 96,9 | 96,5 | 96,1 | 76 | 124,26 |
| 107,0 | 106,6 | 106,3 | 105,9 | 105,5 | 105,1 | 104,7 | 104,3 | 103,9 | 103,6 | 103,2 | 102,8 | 102,4 | 102,0 | 101,6 | 101,2 | 100,9 | 100,5 | 100,1 | 99,7 | 99,4 | 98,9 | 98,6 | 98,2 | 97,8 | 97,4 | 77 | 125,89 |
| 108,4 | 108,0 | 107,6 | 107,2 | 106,9 | 106,5 | 106,1 | 105,7 | 105,3 | 104,9 | 104,5 | 104,1 | 103,7 | 103,3 | 103,0 | 102,6 | 102,2 | 101,8 | 101,4 | 101,0 | 100,6 | 100,2 | 99,8 | 99,4 | 99,1 | 98,7 | 78 | 127,53 |
| 109,8 | 109,4 | 109,0 | 108,6 | 108,2 | 107,8 | 107,4 | 107,0 | 106,6 | 106,2 | 105,9 | 105,5 | 105,1 | 104,7 | 104,3 | 103,9 | 103,5 | 103,1 | 102,7 | 102,3 | 101,9 | 101,5 | 101,1 | 100,7 | 100,3 | 99,9 | 79 | 129,16 |
| 111,2 | 110,8 | 110,4 | 110,0 | 109,6 | 109,2 | 108,8 | 108,4 | 108,0 | 107,6 | 107,2 | 106,8 | 106,4 | 106,0 | 105,6 | 105,2 | 104,8 | 104,4 | 104,0 | 103,6 | 103,2 | 102,8 | 102,4 | 102,0 | 101,6 | 101,2 | 80 | 130,80 |
| 112,6 | 112,2 | 111,8 | 111,4 | 111,0 | 110,6 | 110,2 | 109,7 | 109,3 | 108,9 | 108,5 | 108,1 | 107,7 | 107,3 | 106,9 | 106,5 | 106,1 | 105,7 | 105,3 | 104,5 | 104,6 | 104,1 | 103,7 | 102,2 | 102,9 | 102,5 | 81 | 132,53 |
| 114,0 | 113,6 | 113,2 | 112,7 | 112,3 | 111,9 | 111,5 | 111,1 | 110,7 | 110,3 | 109,9 | 109,5 | 109,1 | 108,6 | 108,2 | 107,8 | 107,4 | 107,0 | 106,6 | 106,2 | 105,9 | 105,4 | 105,0 | 104 5 | 104,1 | 103,7 | 82 | 134,07 |
| 115,4 | 114,9 | 114,5 | 114,1 | 113,7 | 113,3 | 112,9 | 112,5 | 112,0 | 111,6 | 111,2 | 110,8 | 110,4 | 110,0 | 109,6 | 100,1 | 108,7 | 108,3 | 107,9 | 107,5 | 107,2 | 106,6 | 106,2 | 105,8 | 105,4 | 105,0 | 83 | 135,70 |
| 116,8 | 116,3 | 115,9 | 115,5 | 115,1 | 114,7 | 114,2 | 113,8 | 113,4 | 113,0 | 112,6 | 112,1 | 111,7 | 111,3 | 110,9 | 116,5 | 110,0 | 109,6 | 109,2 | 108,8 | 108,5 | 107,9 | 107,5 | 107.1 | 106,7 | 106,3 | 84 | 137,34 |
| 118,1 | 117,7 | 117,3 | 116,9 | 116,4 | 116,0 | 115,6 | 115,2 | 114,7 | 114,3 | 113,9 | 113,5 | 113,0 | 112,6 | 112,2 | 111,8 | 111,3 | 110,9 | 110,5 | 110,1 | 109,7 | 109.2 | 108,8 | 108,4 | 107,9 | 107,5 | 85 | 138,97 |
| 119,5 | 119,1 | 118,7 | 118,2 | 117,8 | 117,4 | 117,0 | 116,5 | 116,1 | 115,7 | 115,2 | 114,8 | 114,4 | 113,9 | 113,5 | 113,1 | 112,7 | 112,2 | 111,8 | 111,4 | 111,0 | 110,5 | 110,1 | 109,6 | 109,2 | 108,8 | 86 | 140,61 |
| 120,9 | 120,5 | 120,1 | 119,6 | 119,2 | 118,7 | 118,3 | 117,9 | 117,4 | 117,0 | 116,6 | 116,1 | 115,7 | 115,3 | 114,8 | 114,4 | 114,0 | 113,5 | 113,1 | 112,7 | 112,3 | 111,8 | 111,4 | 110,9 | 110,5 | 110,0 | 87 | 142,24 |
| 122,3 | 121,9 | 121,4 | 121,0 | 120,6 | 120,1 | 119,7 | 119,2 | 118,8 | 118,4 | 117,9 | 117,5 | 117,0 | 116,6 | 116,2 | 115,7 | 115,3 | 114,8 | 114,4 | 114,0 | 113,6 | 113,1 | 112,6 | 112,2 | 111,8 | 111,3 | 88 | 143,88 |
| 123,7 | 123,2 | 122,8 | 122,4 | 121,9 | 121,5 | 121,0 | 120,6 | 120,1 | 119,7 | 119,3 | 118,8 | 118,4 | 117,9 | 117,5 | 117,0 | 116,6 | 116,1 | 115,7 | 115,2 | 114,9 | 114,4 | 113,9 | 113,5 | 113,0 | 112,6 | 89 | 145,51 |
| 125,1 | 124,6 | 124,2 | 123,7 | 123,3 | 122,8 | 122,4 | 121,9 | 121,5 | 121,0 | 120,6 | 120,1 | 119,7 | 119,2 | 118,8 | 118,3 | 117,9 | 117,4 | 117,0 | 116,5 | 116,2 | 115,6 | 115,2 | 114,7 | 114,3 | 113,9 | 90 | 147.15 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 126,5 | 126,0 | 125,6 | 125,1 | 124,7 | 124,2 | 123,8 | 123,3 | 122,8 | 122,4 | 121,9 | 121,5 | 121,0 | 120,6 | 120,1 | 119,7 | 119,2 | 118,7 | 118,3 | 117,8 | 117,5 | 116,9 | 116,5 | 116,0 | 115,6 | 115,1 | 91 | 148,78 |
| 127,9 | 127,4 | 127,0 | 126,5 | 126,0 | 125,6 | 125,1 | 124,7 | 124,2 | 123,7 | 123,3 | 122,8 | 122,4 | 121,9 | 121,4 | 121,0 | 120,5 | 120,1 | 119,6 | 119,1 | 118,8 | 118,2 | 117,8 | 117,3 | 116,8 | 116,4 | 92 | 150,42 |
| 129,3 | 128,8 | 128,3 | 127,9 | 127,4 | 126,9 | 126,5 | 126,0 | 125,5 | 125,1 | 124,6 | 124,1 | 123,7 | 123,2 | 122,8 | 122,3 | 121,8 | 121,4 | 120,9 | 120,4 | 120,1 | 119,5 | 119,0 | 118,6 | 117,1 | 117,6 | 93 | 152,05 |
| 130,7 | 130,2 | 129,7 | 129,2 | 128,8 | 128,3 | 127,8 | 127,4 | 126,9 | 126,4 | 126,0 | 125,5 | 125,0 | 124,5 | 124,1 | 123,6 | 123,1 | 122,7 | 122,2 | 121,7 | 121,4 | 120,8 | 120,3 | 119,8 | 119,4 | 118,9 | 94 | 153,69 |
| 132,0 | 131,6 | 131,1 | 130,6 | 130,1 | 129,7 | 129,2 | 128,7 | 128,2 | 127,8 | 127,3 | 126,8 | 126,3 | 125,9 | 125,4 | 124,9 | 124,4 | 124,0 | 123,5 | 123,0 | 122,6 | 122,1 | 121,6 | 121,1 | 120,6 | 120,2 | 95 | 155,32 |
| 133,4 | 133,0 | 132,5 | 132,0 | 131,5 | 131,0 | 130,6 | 130,1 | 129,6 | 129,1 | 128,6 | 128,2 | 127,7 | 127,2 | 126,7 | 126,2 | 125,8 | 125,3 | 124,8 | 124,3 | 123,9 | 123,4 | 122,9 | 122,4 | 121,9 | 121,4 | 96 | 156,96 |
| 134,8 | 134,3 | 133,9 | 133,4 | 132,9 | 132,4 | 131,9 | 131,4 | 130,9 | 130,5 | 130,0 | 129,5 | 129,0 | 128,5 | 128,0 | 127,5 | 127,1 | 126,6 | 126,1 | 125,6 | 125,2 | 124,6 | 124,2 | 123,7 | 123,2 | 122,7 | 97 | 158,59 |
| 136,2 | 135,7 | 135,2 | 134,7 | 134,3 | 133,8 | 133,3 | 132,8 | 132,3 | 131,8 | 131,3 | 130,8 | 130,3 | 129,8 | 129,4 | 128,9 | 128,4 | 127,9 | 127,4 | 126,9 | 126,5 | 125,9 | 125,4 | 124,9 | 124,5 | 124,0 | 98 | 160,23 |
| 137,6 | 137,1 | 136,6 | 136,1 | 135,6 | 135,1 | 134,6 | 134,1 | 133,6 | 133,1 | 132,7 | 132,2 | 131,7 | 131,2 | 130,7 | 130,2 | 129,7 | 129,2 | 128,7 | 128,2 | 127,8 | 127,2 | 126,7 | 126,2 | 125,7 | 125,2 | 99 | 161,86 |
| 139,0 | 138,5 | 138,0 | 137,5 | 137,0 | 136,5 | 136,0 | 135,5 | 135,0 | 134,5 | 134,0 | 133,5 | 133,0 | 132,5 | 132,0 | 131,5 | 131,0 | 130,5 | 130,0 | 129,5 | 129,0 | 128,5 | 128,0 | 127,5 | 127,0 | 126,5 | 100 | 163,50 |
| 140,4 | 139,9 | 139,4 | 138,9 | 138,4 | 137,9 | 137,4 | 136,8 | 136,3 | 135,8 | 135,3 | 134,8 | 134,3 | 133,8 | 133,3 | 132,8 | 132,3 | 131,8 | 131,3 | 130,8 | 130,3 | 129,8 | 129,3 | 128,8 | 128,3 | 127,8 | 101 | 165,13 |
| 141,8 | 141,3 | 140,8 | 140,2 | 139,7 | 139,2 | 138,7 | 138,2 | 137,7 | 137,2 | 136,7 | 136,2 | 135,7 | 135,1 | 134,6 | 134,1 | 133,6 | 133,1 | 132,6 | 132,1 | 131,6 | 131,1 | 130,6 | 130,0 | 129,5 | 129,0 | 102 | 166,77 |
| 143,2 | 142,6 | 142,1 | 141,6 | 141,1 | 140,6 | 140,1 | 139,6 | 139,0 | 138,5 | 138,0 | 137,5 | 137,0 | 136,5 | 136,0 | 135,4 | 134,9 | 134,4 | 133,9 | 133,4 | 132,9 | 132,3 | 131,8 | 131,3 | 130,8 | 130,3 | 103 | 168,40 |
| 144,0 | 144,0 | 143,5 | 143,0 | 142,5 | 142,0 | 141,4 | 140,9 | 140,4 | 139,9 | 139,4 | 138,8 | 138,3 | 137,8 | 137,3 | 136,8 | 136,2 | 135,7 | 135,2 | 134,7 | 134,2 | 133,6 | 133,1 | 132,6 | 132,1 | 131,6 | 104 | 170,04 |
| 145,0 | 145,4 | 144,9 | 144,4 | 143,8 | 143,3 | 142,8 | 142,3 | 141,7 | 141,2 | 140,7 | 140,2 | 139,6 | 139,1 | 138,6 | 138,1 | 137,5 | 137,0 | 136,5 | 136,0 | 135,4 | 134,9 | 134,4 | 133,9 | 133,3 | 132,8 | 105 | 171,67 |
| 147,3 | 146,8 | 146,3 | 145,7 | 145,2 | 144,7 | 144,2 | 143,6 | 143,1 | 142,6 | 142,0 | 141,5 | 141,0 | 140,5 | 139,9 | 139,4 | 138,9 | 138,3 | 137,8 | 137,3 | 136,7 | 136,2 | 135,7 | 135,1 | 134,6 | 134,1 | 106 | 173,31 |
| 148,7 | 148,2 | 147,7 | 147,1 | 146,6 | 146,0 | 145,5 | 145,0 | 144,3 | 143,9 | 143,4 | 142,8 | 142,3 | 141,8 | 141,2 | 140,7 | 140,2 | 139,6 | 139,1 | 138,6 | 138,0 | 137,5 | 137,0 | 136,4 | 135,9 | 135,3 | 107 | 174,94 |
| 150,1 | 149,6 | 149,0 | 148,5 | 148,0 | 147,4 | 146,9 | 146,3 | 145,8 | 145,3 | 144,7 | 144,2 | 143,6 | 143,1 | 142,6 | 142,0 | 141,5 | 140,9 | 140,4 | 139,9 | 139,5 | 138,8 | 138,2 | 137,7 | 137,2 | 136,6 | 108 | 176,58 |
| 151,5 | 151,0 | 150,4 | 149,9 | 149,3 | 148,8 | 148,2 | 147,7 | 147,1 | 146,6 | 146,1 | 145,5 | 145,0 | 144,4 | 143,9 | 143,3 | 142,8 | 142,2 | 141,7 | 141,1 | 140,6 | 140,1 | 139,5 | 139,0 | 138,4 | 137,9 | 109 | 178,21 |
| 152,9 | 152,3 | 151,8 | 151,2 | 150,7 | 150,1 | 149,6 | 149,0 | 148,5 | 147,9 | 147,4 | 146,8 | 146,3 | 145,7 | 145,2 | 144,6 | 144,1 | 143,5 | 143,0 | 142,4 | 141,9 | 141,3 | 140,8 | 140,2 | 139,7 | 139,1 | 110 | 179,85 |
| 154,3 | 153,7 | 153,2 | 152,6 | 152,1 | 151,5 | 151,0 | 150,4 | 149,8 | 149,3 | 148,7 | 148,2 | 147,6 | 147,1 | 146,5 | 146,0 | 145,4 | 144,8 | 144,3 | 143,7 | 143,2 | 142,6 | 142,1 | 141,5 | 141,0 | 140,4 | 111 | 181,48 |
| 155,7 | 155,1 | 154,6 | 154,0 | 153,4 | 152,9 | 152,3 | 151,8 | 151,2 | 150,6 | 150,1 | 149,5 | 149,0 | 148,4 | 147,8 | 147,3 | 146,7 | 146,2 | 145,6 | 145,0 | 144,5 | 143,9 | 143,4 | 142,8 | 142,2 | 141,7 | 112 | 183,12 |
| 157,1 | 156,5 | 155,9 | 155,4 | 154,8 | 154,2 | 153,7 | 153,1 | 152,5 | 152,0 | 151,4 | 150,8 | 150,3 | 149,7 | 149,2 | 148,6 | 148,0 | 147,5 | 146,9 | 146,3 | 145,8 | 145,2 | 144,6 | 144,1 | 143,5 | 142,9 | 113 | 184,75 |
| 158,5 | 157,9 | 157,3 | 156,7 | 156,2 | 155,6 | 155,0 | 154,5 | 153,9 | 153,3 | 152,8 | 152,2 | 151,6 | 151,0 | 150,5 | 149,9 | 149,3 | 148,8 | 148,2 | 147,6 | 147,1 | 146,5 | 145,9 | 145,3 | 144,8 | 144,2 | 114 | 186,39 |
| 159,8 | 159,3 | 158,7 | 158,1 | 157,5 | 157,0 | 156,4 | 155,8 | 155,2 | 154,7 | 154,1 | 153,5 | 152,9 | 152,4 | 151,8 | 151,2 | 151,6 | 150,4 | 149,5 | 148,9 | 148,3 | 147,8 | 147,2 | 146,6 | 146,0 | 145,5 | 115 | 188,02 |
| 161,2 | 160,6 | 160,1 | 159,5 | 158,9 | 158,3 | 157,8 | 157,2 | 156,6 | 156,0 | 154,4 | 154,9 | 154,3 | 153,7 | 153,1 | 152,5 | 152,0 | 154,1 | 150,8 | 150,2 | 149,6 | 149,1 | 148,5 | 147,9 | 147,3 | 146,7 | 116 | 189,66 |
| 162,6 | 162,0 | 161,5 | 160,9 | 160,3 | 159,7 | 159,0 | 158,5 | 157,9 | 157,4 | 156,9 | 156,2 | 155,6 | 155,0 | 154,4 | 153,8 | 153,3 | 152,7 | 152,1 | 151,5 | 150,9 | 150,3 | 149,8 | 149,2 | 148,6 | 148,0 | 117 | 191,29 |
| 164,0 | 163,4 | 162,8 | 162,2 | 161,7 | 161,1 | 160,5 | 159,9 | 159,3 | 158,7 | 158,1 | 157,5 | 156,9 | 156,3 | 155,8 | 155,2 | 154,6 | 154,0 | 153,4 | 152,8 | 152,2 | 151,6 | 151,0 | 150,4 | 149,9 | 149,3 | 118 | 192,93 |
| 165,4 | 164,8 | 164,2 | 163,6 | 163,0 | 162,4 | 161,8 | 161,2 | 160,6 | 160,0 | 159,5 | 158,9 | 158,3 | 157,7 | 157,1 | 156,5 | 155,9 | 155,3 | 154,7 | 154,1 | 153,5 | 152,9 | 152,3 | 151,7 | 151,1 | 150,5 | 119 | 194,56 |
| 166,8 | 166,2 | 165,6 | 165,0 | 164,4 | 163,8 | 163,2 | 162,6 | 162,0 | 161,4 | 160,8 | 160,2 | 159,6 | 159,0 | 158,4 | 157,8 | 157,2 | 156,6 | 156,0 | 155,4 | 154,8 | 154,2 | 153,6 | 153,0 | 152,4 | 151,8 | 120 | 196,20 |
| 168,2 | 167,6 | 167,0 | 166,4 | 165,8 | 165,2 | 164,6 | 163,9 | 163,3 | 162,7 | 162,1 | 161,5 | 160,9 | 160,3 | 159,7 | 159,1 | 158,5 | 158,7 | 157,3 | 156,7 | 156,1 | 155,5 | 154,9 | 154,3 | 153,7 | 153,1 | 121 | 197,83 |
| 169,6 | 169,0 | 168,4 | 167,7 | 167,1 | 166,5 | 165,9 | 165,3 | 164,7 | 164,1 | 163,5 | 162,9 | 162,3 | 161,6 | 161,0 | 160,4 | 159,8 | 159,2 | 158,6 | 158,0 | 157,4 | 156,8 | 156,2 | 155,5 | 154,9 | 154,3 | 122 | 199,47 |
| 171,0 | 170,3 | 169,7 | 169,1 | 168,5 | 167,9 | 167,3 | 166,7 | 166,9 | 165,4 | 164,8 | 164,2 | 163,6 | 163,0 | 162,4 | 161,7 | 161,1 | 160,5 | 159,9 | 159,3 | 158,7 | 158,0 | 157,4 | 156,8 | 156,2 | 155,6 | 123 | 201,10 |
| 172,4 | 171,7 | 171,1 | 170,5 | 169,9 | 169,3 | 168,6 | 168,0 | 167,4 | 166,8 | 166,2 | 165,5 | 164,9 | 164,3 | 163,7 | 163,1 | 162,4 | 161,8 | 161,2 | 160,6 | 160,0 | 159,3 | 158,7 | 158,1 | 157,0 | 156,9 | 124 | 202,74 |
| 173,7 | 173,1 | 172,5 | 171,9 | 171,2 | 170,6 | 170,0 | 169,4 | 168,7 | 168,1 | 167,5 | 166,9 | 166,2 | 165,6 | 165,0 | 164,4 | 163,7 | 163,1 | 162,5 | 161,9 | 161,2 | 160,6 | 160,0 | 159,4 | 158,7 | 158,1 | 125 | 204,37 |
| 175,1 | 174,5 | 173,9 | 173,2 | 172,6 | 172,0 | 171,4 | 170,7 | 170,1 | 169,5 | 168,8 | 168,2 | 167,6 | 166,9 | 166,3 | 165,7 | 165,1 | 164,4 | 163,8 | 163,2 | 162,5 | 161,9 | 161,3 | 160,6 | 160,0 | 159,4 | 126 | 206,01 |
| 176,5 | 175,9 | 175,3 | 174,6 | 174,0 | 173,3 | 172,7 | 172,1 | 171,4 | 170,8 | 170,2 | 169,5 | 168,9 | 168,3 | 167,6 | 167,0 | 166,4 | 165,7 | 165,1 | 164,5 | 163,8 | 163,2 | 162,6 | 161,9 | 161,3 | 160,6 | 127 | 207,64 |
| 177,9 | 177,3 | 176,6 | 176,0 | 175,4 | 174,7 | 174,1 | 173,4 | 172,8 | 172,2 | 171,5 | 170,9 | 170,2 | 169,6 | 169,0 | 168,3 | 167,7 | 167,0 | 166,4 | 165,8 | 165,1 | 164,5 | 163,8 | 163,2 | 162,6 | 161,9 | 128 | 209,28 |
| 179,3 | 178,7 | 178,0 | 177,4 | 176,7 | 176,1 | 175,1 | 174,8 | 174,1 | 173,5 | 172,9 | 172,2 | 171,6 | 170,9 | 170,3 | 169,6 | 169,0 | 168,5 | 167,7 | 167,0 | 166,4 | 165,8 | 165,1 | 164,6 | 163,8 | 163,2 | 129 | 210,91 |
| 180,7 | 180,0 | 179,4 | 178,7 | 178,1 | 177,4 | 176,8 | 176,1 | 175,5 | 174,8 | 174,2 | 173,5 | 172,9 | 172,2 | 171,6 | 170,9 | 170,3 | 169,6 | 169,0 | 168,3 | 167,7 | 167,0 | 166,4 | 165,7 | 165,1 | 164,4 | 130 | 212,55 |

## ACTION DES ACIDES SUR LE SACCHAROSE

Cette action peut conduire à des résultats d'ordre très distincts :

1° Les acides peuvent intervertir le sucre;

2° Ou bien se combiner avec lui;

3° Ou bien le détruire par déshydratation progressive, pour aboutir en dernier lieu aux produits ulmiques.

### I. Interversion du sucre de canne.

Les acides minéraux étendus changent le sucre de canne en sucre interverti, qui n'est autre chose qu'un mélange à poids égaux de glucose et de lévulose (M. Dubrunfaut) :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Sucre de canne}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Lévulose.}}$$

La réaction, lente à froid, est pour ainsi dire instantanée à chaud. L'acide sulfurique est, de tous les acides, celui qui effectue le plus rapidement l'inversion.

Les acides faibles, et en particulier les acides organiques, ont une action beaucoup plus lente, mais qui s'exerce dans le même sens.

La transformation est assez facile à suivre au moyen du saccharimètre, puisque le pouvoir rotatoire 73°,8 (rapporté à la teinte sensible). S'abaisse progressivement, puis s'annule et enfin passe à gauche pour se fixer à — 25°, ce qui a donné au phénomène son nom d'*inversion* ou *interversion du pouvoir rotatoire.* On a dit déjà le parti qu'on peut tirer de ces observations au point de vue du dosage.

Une question intéressante, mais non tranchée définitivement à l'heure actuelle, est celle de savoir si l'inversion peut être effectuée sous l'influence de l'eau seule.

D'après M. Maumené, l'eau, à + 100°, suffit pour intervertir le sucre de canne, en prolongeant suffisamment l'expérience.

L'inversion est plus rapide en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et des chlorures terreux.

A froid, la majeure partie des observateurs incline à penser que l'inversion n'a lieu qu'autant que les microbes interviennent (M. Gayon). Et, en général, les sels qui empêchent ou retardent l'inversion sont précisément ceux qui sont réputés antiseptiques (M. Béchamp).

Toutefois, certains auteurs comme MM. Claesen et Raoult ont apporté des observations qui vont à l'encontre de cette manière de voir.

Il convient aussi de mentionner les observations divergentes publiées par différents auteurs, en ce qui concerne le pouvoir lévogyre du sucre interverti.

M. Maumené a indiqué — 42°, et M. von Lippmann — 44.

D'autre part, l'existence d'un sucre optiquement neutre, quoique réducteur, est admise par plusieurs chimistes.

M. Dubrunfaut, et après lui MM. Muntz, Morin, Gayon, A. Girard et Laborde, Horsin-Déon, etc., admettent que ce sucre optiquement neutre est inactif par compensation. Le glucose possédant alors le même pouvoir en valeur absolue que le lévulose; à la longue, surtout en présence des acides, et à chaud, le *sucre neutre* fait place au sucre interverti ordinaire.

Dans les sucres bruts et les mélasses, sa présence, constatée à plusieurs reprises, paraît due à l'action de certains ferments (M. Gayon).

## II. Éthers.

Le saccharose, chauffé à 120° avec les acide acétique, butyrique, stéarique, etc., forme des éthers neutres, ou *saccharosides* (M. Berthelot).

Toutefois, il est difficile de décider si les composés ainsi obtenus dérivent du sucre lui-même, ou bien des glucoses provenant de sa transformation. C'est pourquoi nous ne citerons que les deux suivants, qui paraissent se rattacher immédiatement au sucre de canne.

Les autres éthers analogues, et notamment les saccharosides tétracétique, heptacétique, octoacétique obtenus au moyen de l'anhydride acétique, paraissent identiques avec les dérivés du glucose (MM. Schutzenberger et Naudin).

### Saccharoside tétranitrique.

$$C^{24}H^{14}O^{14}(AzHO^{6})^{4}.$$

C'est le corps que l'on obtient en ajoutant peu à peu du sucre en poudre à un mélange d'acide sulfurique et nitrique maintenu à 0°. C'est un composé détonant, on ne l'a pas amené à l'état cristallisé.

### Saccharoside tétratartrique.

$$C^{24}H^{14}O^{14}(C^{8}H^{6}O^{12})^{4}.$$

C'est un acide tétrabasique qui s'obtient en chauffant à 120°, poids égaux de sucre et d'acide tartrique.

En neutralisant par le carbonate de chaux, filtrant et précipitant par l'alcool, on obtient le sel de chaux $C^{24}H^{14}O^{14}(C^{8}H^{5}CuO^{12})^{4}+2Aq$, qui réduit la liqueur de Fehling.

### III. Produits ulmiques.

En outre, c'est un fait bien connu que l'ébullition des liqueurs sucrées acides, après avoir produit du sucre interverti, donne lieu à la formation de composés amorphes et bruns, solubles ou insolubles, que l'on désigne en bloc sous le nom de *produits ulmiques* (Voy. p. 457).

L'ébullition prolongée avec les acides minéraux étendus conduit plus rapidement au résultat.

Parmi ces produits, M. Persoz a distingué, en premier lieu l'*acide glucique* $C^{24}H^{18}O^{18}$, lequel ensuite cède la place à l'*acide apoglucique* $C^{18}H^{26}O^{23}$ (M. Mulder), finalement on arrive à l'*acide ulmique* et à l'ulmine, etc., composés totalement insolubles.

Si l'on se sert d'acide sulfurique au dixième, on rencontre parmi les matières signalées ci-dessus de l'*acide lévulinique* $C^{10}H^{8}O^{6}$ (Voy. p. 375). (MM. Von Grote et Tollens.)

L'acide sulfurique concentré attaque énergiquement le sucre, avec production d'acide sulfureux et d'une matière charbonneuse. Le glucose n'est pas attaqué dans les mêmes conditions.

L'acide chlorhydrique concentré agit d'une manière analogue, mais beaucoup plus lente, la carbonisation du sucre exige plusieurs jours.

## FERMENTATIONS

Le saccharose est attaqué par un grand nombre de microbes et subit des fermentations multiples. Sans approfondir ici un sujet fort important et longuement traité ailleurs (V. Chimie biologique), nous rappellerons que les fermentations du sucre de canne sont toujours précédées de l'inversion de ce produit.

C'est à M. Berthelot qu'on doit la découverte de l'*invertine*, excrétée par la levure, et qui change si facilement le sucre ordinaire en sucre interverti. Le phénomène n'est pas limité à la seule levure, et bien des microbes, autres que le *Saccharomyces cerevisiæ* (Voy. p. 349), sécrètent également une diastase qui effectue l'hydratation.

Nous rappellerons à cet égard que le *Penicillium glaucum* et l'*Aspergillus niger* intervertissent d'abord le sucre de canne, puis lui font subir la fermentation alcoolique (M. Gayon).

Enfin d'autres microbes capables d'intervertir préalablement le sucre de canne, lui font subir ultérieurement une fermentation de nature différente.

Citons le *Bacillus butylicus* (Voy. p. 236) de M. Fitz, qui entame le sucre interverti et donne naissance à beaucoup d'acide butyrique, mêlé à des traces d'alcool butylique normal et d'acide lactique.

Le *Bacillus amylobacter* agit d'une manière assez semblable, c'est-à-dire qu'il transforme le sucre en acide butyrique en passant vraisemblablement par l'acide lactique.

§ II

## MÉLITOSE

Formule { Équiv. $C^{24}H^{22}O^{22}$ / Atom. $C^{12}H^{22}O^{11}$ }

Ce principe, extrait de la manne d'Australie, a été isolé en premier lieu par Johnston, mais son étude chimique est due aux travaux de M. Berthelot.

**Préparation.** — Pour le préparer, il suffit de dissoudre la manne d'Australie dans l'eau, de décolorer au besoin par le noir animal, et d'évaporer à cristallisation.

**Propriétés.** — Le mélitose cristallise en aiguilles très fines, et comme entrelacées. On ne les distingue bien qu'à l'aide du microscope.

La saveur du mélitose est à peine sucrée.

Ce corps est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte sensible et à la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$, est

$$[\alpha]_j = +102^{\circ}.$$

L'acide sulfurique dilué à l'ébullition diminue rapidement ce pouvoir rotatoire et le réduit à $+63^{\circ}$ environ, qui correspond par conséquent à un congénère du sucre interverti. Mais il n'y a pas de changement de signe, et par suite pas d'inversion proprement dite.

On sait que dans ce cas les deux glucoses formés sont le *glucose ordinaire* et l'*eucalyne* (Voy. p. 377).

Ce mélange ne cristallise pas. Les alcalis l'attaquent et le détruisent, il réduit la liqueur cupropotassique comme les glucoses.

Soumis à l'action de la levure, il fermente, mais la quantité d'acide carbonique produit est la moitié seulement de celle que fournit un même poids de glucose. En effet l'eucalyne n'est pas attaquée, on la trouve dans la liqueur alcoolique. On a sensiblement

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Mélitose.}} + H^2O^2 = 2(C^4H^6O^2) + 2\,(C^2O^4) + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Eucalyne.}}$$

L'acide nitrique, étendu de son volume d'eau, réagissant avec ménagement sur le mélitose, donne un mélange d'acide mucique et oxalique.

Les autres réactions du mélitose sont analogues à celles du saccharose.

§ III

# TRÉHALOSE

Formule $\begin{cases} \text{Équiv. } C^{24}H^{22}O^{22} + 2(H^2O^2) \\ \text{Atom. } C^{12}H^{22}O^{11} + 2(H^2O) \end{cases}$

Syn. : *Mycose.*

Le tréhalose a été découvert par M. Berthelot, en 1859, dans le *tréhala*, manne particulière produite par une espèce d'*Echinops*. Il paraît très probable que cette exsudation est consécutive à la piqûre d'un insecte curculionide, le *Larinus nidificans*.

Le tréhalose a été retrouvé par M. Mitscherlich dans le seigle ergoté, et par M. Müntz dans plusieurs champignons ou moisissures. L'*Agaricus muscarius* desséché en contient environ 10 pour 100.

**Préparation.** — On l'extrait du tréhala par un traitement à l'alcool bouillant. Avec le seigle ergoté, on prépare d'abord un extrait aqueux qu'on précipite par l'acétate basique de plomb, on filtre, on se débarrasse du plomb en excès par un courant de gaz sulfhydrique et l'on évapore à cristallisation.

**Propriétés.** — Le tréhalose présente une saveur fortement sucrée. Il cristallise en octaèdres brillants et durs, craquant sous la dent et appartenant au système orthorhombique.

Ces octaèdres retiennent deux molécules d'eau, qu'ils perdent à + 100°.

Le tréhalose est dextrogyre :

$$[\alpha]_j = +220°.$$

Son pouvoir est donc sensiblement triple de celui du sucre de canne. Il est invariable, quelles que soient la température et la date de la dissolution.

Par ébullition avec les acides minéraux étendus, ce pouvoir diminue et finit par se réduire au quart environ de sa valeur primitive ; le pouvoir rotatoire est alors celui du glucose, et c'est, en effet, ce produit qui existe désormais dans la liqueur.

Ici, par conséquent, pas d'inversion proprement dite, non plus que pour le mélitose et les autres saccharoses. Ce changement, d'autre part, est beaucoup plus lent que l'inversion du saccharose : il exige plusieurs heures pour se compléter.

Le tréhalose est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et presque insoluble à froid, insoluble dans l'éther. Les solutions aqueuses, même sirupeuses, cristallisent avec lenteur.

**Réactions.** — Le tréhalose résiste à l'action de la chaleur jusque vers 200°. Au delà, il se décompose.

La potasse et le baryte, à $+100^o$, ne l'attaquent point.

En solution concentrée, il est précipité par l'acétate de plomb ammoniacal.

La levure de bière ne le fait fermenter que très difficilement. Il réduit à peine la liqueur cupropotassique. L'acide chlorhydrique fumant le noircit à $+100^o$.

L'acide sulfurique concentré agit de même dès la température ordinaire.

Il ne donne pas d'acide mucique quand on le soumet à l'action oxydante de l'acide nitrique.

Les dérivés *stéarique*, *benzoïque*, *butyrique*, *acétique*, etc., ont été préparés par M. Berthelot.

§ IV

## MÉLÉZITOSE

Formule { Équiv. $C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2$
Atom. $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

M. Berthelot a découvert le mélézitose dans la manne de Briançon, produite par le mélèze (*Pinus larix*). On l'obtient par un traitement à l'alcool bouillant.

M. Villiers a retrouvé ce principe sucré dans une manne récoltée à Lahore, sur l'*Alhagi Maurorum*, de la famille des Légumineuses.

Ce produit complexe, employé comme purgatif par les indigènes, contient, outre le mélézitose, du sucre de canne et des substances dextrogyres non déterminées.

**Propriétés.** — Le mélézitose cristallise en petits prismes clinorhombiques retenant une molécule d'eau de cristallisation, qu'ils perdent d'ailleurs assez facilement pour s'effleurir à la température ordinaire.

La saveur sucrée est comparable à celle du glucose.

Point de fusion, environ $+140^o$.

Le mélézitose est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = +88^o,51.$$

Le pouvoir rotatoire varie lentement, à l'ébullition, sous l'influence des acides étendus, et retombe graduellement à celui du glucose, ainsi qu'il en est pour le tréhalose.

L'oxydation nitrique ne fournit pas d'acide mucique. La fermentation, en présence de la levure, est difficile comme pour le tréhalose.

Les autres réactions du mélézitose sont analogues à celles du sucre de canne.

§ V

# MALTOSE

Formule { Équiv. $C^{24}H^{22}O^{22} + (H^2O^2)$
Atom. $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

Bien que, dès 1785, Irvine ait signalé une substance sucrée dans les produits de l'orge germée, on ne peut guère lui attribuer la découverte du maltose. Elle a été réellement faite en 1847, par M. Dubrunfaut.

Le maltose est le produit de l'action du malt sur l'amidon, ou plus exactement sur l'empois d'amidon. C'est la saccharification diastasique. M. Dubrunfaut, dès l'origine, a constaté que ce n'est pas le glucose qui prend naissance sous l'influence de la diastase, mais bien un autre composé qu'il n'a pas, à cette époque, purifié suffisamment pour en préciser la nature.

Les travaux de MM. O. Sullivan, Musculus et Gruber, de Mering, Soxhlet, etc., ont fait la lumière sur le rôle, la formation et la nature de ce sucre important, qui constitue une sorte de transition entre le groupe des saccharoses et celui des glucoses, parmi lesquels on l'a rangé bien souvent.

## PRÉPARATION

MM. Musculus et de Méring maintiennent à 60°, pendant quelques heures, un mélange de 300 grammes de fécule et de deux litres d'eau, additionnés de diastase. Quand l'iode ne bleuit plus la liqueur, on filtre et on ajoute un litre d'éther. Il se précipite du maltose impur. Après quelques jours on ajoute à nouveau 4 litres d'éther, ce qui provoque une cristallisation de maltose presque pur. On purifie par cristallisation dans l'alcool à 85° environ, avec lequel on le laisse en contact afin de l'obtenir à l'état anhydre.

Un procédé préférable au précédent consiste à délayer à froid deux kilogrammes de fécule dans neuf litres d'eau, puis à chauffer au bain-marie pour transformer en empois. On ramène ensuite la température entre 60° et 65°, et l'on ajoute une macération faite avec 140 grammes de malt et à la température de 40 degrés environ.

Au bout d'une heure de contact, on porte à l'ébullition, on filtre, on évapore et on reprend le résidu par de l'alcool à 90 centésimaux.

L'extrait alcoolique convenablement évaporé se transforme en quelques jours en une masse cristallisée de maltose. On essore, on lave à l'alcool méthylique froid et l'on termine par une cristallisation dans l'alcool à 85° (M. Soxhlet).

Les acides dilués et chauds, agissant sur l'empois ou sur la dextrine, donnent

aussi du maltose, mais la formation n'est que passagère, le maltose étant, pour ainsi dire à l'instant, dédoublé en deux molécules de glucose.

D'après M. Kulz, le glycogène, traité par la diastase, se transforme également en glucose. L'équation génératrice est la suivante :

$$\underbrace{C^{24}H^{20}O^{20}}_{\text{Dextrine.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Maltose.}}$$

A partir de l'empois, ou amidon soluble, il se forme de la dextrine et du maltose (Voy. p. 445). Aussi la dextrine est-elle l'impureté qui souille le maltose brut. On la sépare au moyen de l'alcool, et par recristallisation, comme on l'a vu plus haut.

## PROPRIÉTÉS

Le maltose cristallise avec une molécule d'eau, ou bien à l'état anhydre (M. Herzfeld).

Il est dextrogyre.

Son pouvoir rotatoire varie peu avec les conditions dans lesquelles s'est effectuée la dissolution.

Rapporté à la teinte de passage,

$$[\alpha]_j = +139^\circ,5 \text{ (M. Soxhlet).}$$

D'après MM. Musculus et Gruber, avec la lumière du sodium, on a

$$[\alpha]_D = +150^\circ.$$

Cette divergence s'explique par cette circonstance que les solutions récentes de maltose ont un pouvoir rotatoire plus faible que les solutions anciennes (M. Soxhlet).

Le maltose est soluble dans l'eau, sa solubilité dans l'alcool est moindre que celle du glucose, il est insoluble dans l'éther.

Il est inattaquable par la diastase.

Toutefois MM. Musculus et Gruber admettent qu'il fermente directement en présence de la levure de bière.

La production dans l'économie et le rôle physiologique du maltose ont été étudiés par divers auteurs, et récemment encore par MM. Bourquelot, Dastre, etc.

## RÉACTIONS

En solution aqueuse, le chlore le transforme en *acide gluconique.*

L'acide azotique, par oxydation ménagée, donne de l'*acide saccharique.*

Enfin, avec un mélange d'anhydride-acétique et d'acide cristallisable, on obtient le *maltose monoacétique* (M. Yoshida).

Le maltose réduit la liqueur cupropotassique. Son pouvoir réducteur, qui est variable (M. Soxhlet), représente environ les $\frac{7}{10}$ de celui du glucose. Il réduit aussi les solutions d'argent, de bismuth, de mercure, à la façon du glucose. Toutefois, il ne réduit pas une solution légèrement acide d'acétate de cuivre (réactif de Barfood), comme le fait le glucose (M. Marker).

Le maltose se combine également avec les métaux ou les oxydes alcalins. M. Herzfeld a décrit une *combinaison sodique*,

$$C^{24}H^{21}NaO^{22},$$

ainsi que les composés suivants :

| | |
|---|---|
| *dérivé calcique* | $C^{24}H^{20}Ca^2O^{22} + H^2O^2$ |
| *dérivé barytique* | $C^{24}H^{20}Ba^2O^{22} + H^2O^2$ |
| *dérivé strontique* | $C^{24}H^{20}Sr^2O^{22} + H^2O^2$ |

Enfin le même auteur a isolé, au moyen de l'acide acétique anhydre, un *éther octoacétique*.

On verra plus loin que l'action de la chaux sur la maltose fournit en outre de l'acide maltique (Dubrunfaut), puis de la maltosaccharine (M. Cuisinier).

## Maltose octoacétique.

$$C^{24}H^6O^6(C^4H^4O^4)^8.$$

Petits prismes fusibles à + 155° environ, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine ; insoluble dans l'eau, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = + 81°18$.

C'est un corps isomère, mais non identique avec le glucose tétracétique, dont le point de fusion est situé environ 20 degrés plus bas, et dont le pouvoir rotatoire ne dépasse pas + 22°5.

§ VI

# LACTOSE

Formule { Équiv. $C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2$
Atom. $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

Syn. : *Sucre de lait, — Lactine.*

Le sucre de lait a été retiré du petit-lait, dès 1616, par Fabrizio Bartoletti.

Mais ce n'est pas seulement dans le règne animal qu'on le rencontre, il existe aussi dans les végétaux. Braconnot avait cru le trouver dans les glands de chêne. M. G. Bouchardat en a constaté la présence dans le suc du sapotillier.

## PRÉPARATION

On l'extrait du petit-lait, qui forme le résidu de la fabrication du fromage. En Suisse, on se contente d'évaporer ce liquide en consistance sirupeuse, et d'abandonner à la cristallisation. Le sucre de lait se dépose lentement.

Les cristaux sont durs et plus ou moins colorés.

On décolore par le noir animal et on fait recristalliser.

Dans ces temps derniers, M. Demole a annoncé qu'on peut faire la reproduction artificielle du lactose à partir des deux glucoses qui résultent de son dédoublement en présence les acides étendus.

Pour cela il traite le mélange de glucose et de galactose par l'anhydride acétique à la température de 150° jusqu'à complète dissolution. L'excès d'anhydride est ensuite éliminé, et la masse, dissoute dans l'alcool, est saponifiée par la baryte.

On obtient des cristaux de sucre de lait. Malheureusement il reste, sur le point de départ de cette curieuse expérience, une incertitude persistante, attendu qu'il est bien difficile de savoir si la totalité du lactose a été dédoublé et s'il n'en existe pas de tout formé dans la matière soumise à l'expérience.

## PROPRIÉTÉS

Le lactose cristallise en prismes orthorhombiques hémiédriques, opaques, durs et peu sucrés.

Densité, 1,534

Il est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$, est

$$[\alpha]_j = + 59^\circ,3 \text{ (M. Berthelot).}$$

Il n'est pas invariable, et, dans les premiers moments de la dissolution, il atteint une valeur presque double.

Sous l'influence des acides étendus, il augmente d'un tiers environ, par suite de la formation du glucose et du galactose.

Le lactose se dissout dans six parties d'eau froide et deux parties et demie d'eau bouillante.

Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

## RÉACTIONS

Le lactose perd son eau de cristallisation vers + 140° ou + 150°. Au delà il se caramélise. Toutefois, les acides bruns qui résultent de cette transformation sont susceptibles de donner de l'acide mucique quand on les traite par l'acide nitrique.

Le lactose anhydre est plus soluble qne le lactose ordinaire. Aussi paraît-il se former très simplement dans l'évaporation rapide d'une solution de lactose (M. Schmöger, M. Erdmann).

L'hydrogénation du lactose, au moyen de l'amalgame de sodium, a fourni à M. G. Bouchardat un mélange de mannite et de dulcite, réaction qui confirme la constitution du lactose, en tant que *diglucoside dextrosique* et *galactosique*.

L'acide nitrique ordinaire oxyde le lactose avec production d'acide mucique, d'acide saccharique, d'acide tartrique, d'acide oxalique, etc.

Le permanganate, en solution acide, l'entame plus profondément encore : il y a formation d'acide formique et carbonique (M. Langbein), plus un acide sirupeux (M. Laubenheimer).

Le bichromate et l'acide sulfurique déterminent la production d'un peu d'aldéhyde.

**Ferments.** — Le lactose ne fermente pas immédiatement en présence de la levure de bière. Il faut qu'il y ait préalablement dédoublement en glucose et galactose. A partir de là commence la fermentation alcoolique. On sait que telle est l'origine du *koumyss*, préparé par les Tartares au moyen du lait de jument.

Ce dédoublement préalable du lactose par une diastase, exécuté par la levure de bière, peut être effectué par des sécrétions fournies par d'autres microbes.

Et même, il arrive que certains microbes comme le *Bacillus butylicus* peuvent entamer et dédoubler le saccharose, tandis que le lactose résiste (M. Fitz).

D'autre part, le lactose éprouve facilement la fermentation lactique. C'est elle qui se produit, notamment quand le lait s'aigrit.

Il y a formation simultanée d'alcool, mais d'autant moins que l'on s'arrange pour saturer immédiatement l'acide lactique produit.

**Alcalis.** — Les bases énergiques se combinent à froid au lactose, les produits sont très altérables. Le pouvoir rotatoire de ces composés est inférieur à celui du lactose lui-même.

Le lactose ne se combine pas au chlorure de sodium. Il réduit la liqueur cupro-potassique, mais son pouvoir réducteur n'est que les $\frac{7}{10}$ de celui du glucose.

**Acides.** — Les acides minéraux dilués, sulfurique ou chlorhydrique, transforment, à l'ébullition, le sucre de lait en un mélange de glucose et de galactose :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Lactose}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Galactose.}}$$

L'acide sulfurique étendu le change à la longue en acide lévulinique (MM. Rodewald et Tollens). Un mélange d'acides sulfurique et nitrique fournissent un produit détonant, la *nitrolactine,* cristallisable dans l'alcool (M. Reinch, M. Vohl).

Chauffé avec les acides acétique, butyrique, tartrique, etc., le sucre de lait donne naissance à divers éthers ou *lactosides* (M. Berthelot).

Les dérivés obtenus au moyen de l'anhydride acétique ont été étudiés par MM. Schutzenberger et Naudin.

Le sucre de lait se combine, à chaud, avec l'aniline en plusieurs proportions. Deux de ces composés cristallisés ont été isolés par M. Sachse ; leur équation génératrice est la suivante :

$$2(C^{24}H^{22}O^{22}) + C^{12}H^7Az - H^2O^2, \text{ pour le premier;}$$
$$C^{24}H^{22}O^{22} + C^{12}H^7Az - H^2O^2, \text{ pour le second.}$$

On voit que ces corps représentent des éthers anilidés du lactose.

§ VII

## PARASACCHAROSE

$C^{24}H^{22}O^{22}$.

En terminant les saccharoses, nous dirons un mot d'un produit dont l'existence a été contestée, c'est le *parasaccharose* décrit par M. Jodin. Cet isomère du saccharose prendrait naissance quand on abandonne au contact de l'air, pendant les chaleurs de l'été, une solution de sucre de canne additionnée de phosphate alcalin.

M. Jodin attribue cette formation à un microbe voisin de la levure, auquel il a donné le nom de *Torula Pastoris.*

**Propriétés.** — D'après lui, le parasaccharose est cristallisable. Son pouvoir rotatoire est considérable,

$$[\alpha]_j = + 107^\circ.$$

Il réduit la liqueur cupropotassique.

Enfin, à ce parasaccharose se rattacherait le dérivé suivant, dont l'existence évidemment est subordonnée à celle du parasaccharose lui-même.

## Saccharose inactive

Sous ce nom, M. Jodin a décrit un composé qu'il regarde comme formé par l'union du parasaccharose avec le lévulose.

Il prend naissance, sous l'influence de microbes indéterminés, quand on abandonne au contact de l'air une solution de sucre de canne additionnée de sulfate d'ammoniaque et de phosphate de soude.

Ce produit, dont l'étude est loin d'être complète, ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Les acides étendus le transforment en glucoses réducteurs, qui dévient à gauche, mais sensiblement moins que le lévulose.

## § VIII

## TRITICINE

$C^{24}H^{22}O^{22}$

Sous ce nom, M. H. Muller a décrit une substance qu'il a extraite de la racine de chiendent (*Triticium repens*).

**Propriétés.** — C'est une matière colloïde, transparente, hygroscopique.

Elle est très soluble dans l'eau, neutre et dépourvue de saveur sucrée.

Insoluble dans l'alcool et l'éther.

C'est un corps lévogyre.

Son pouvoir rotatoire est de — 50° environ.

Chauffée, elle fond vers + 150°, et à + 170° elle se convertit en une masse brune dont la saveur est sucrée et qui se dissout dans l'alcool.

Elle résiste à l'action de la levure de bière, mais l'ébullition en présence des acides la transforme en lévulose :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Triticine}} + H^2O^2 = \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Lévulose}}$$

Cette même hydratation peut s'opérer sous l'influence de la diastase.

L'acide nitrique la transforme en acide oxalique.

Le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique donnent de l'acide formique.

L'acide sulfurique seul fournit un acide sulfoconjugué dont les sels sont solubles.

N'était la nature colloïde de ce produit (qui probablement n'a pas été amené à l'état pur) l'ensemble de ses caractères le placerait à côté des saccharoses dont il a la composition centésimale.

---

Quant à la **synanthrose** de M. Popp, ce n'est pas un isomère du saccharose, mais bien de la dextrine $C^{24}H^{20}O^{20}$. Un travail récent de MM. Dieck et Tollens sur ce sujet conclut en effet à l'identification de la synanthrose avec la *lévuline*, que MM. G. Ville et Joulie ont tirée primitivement du topinambour. (Voy. p. 438.)

---

## BIBLIOGRAPHIE


Béchamp. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LIV, p. 28 et 78.
Béchamp. — *Comptes Rendus*, t. XL, p. 436.
Benedikt. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXII, p. 303.
Benedikt. — *Deut. chem. Ges.*, t. VI, p. 413.
Bensch. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 221.
Berthelot. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LIV, p. 82 et LX, p. 93.
Berthelot. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LV, p. 280 et LX, p. 93.
Berthelot. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. XLVI, p. 66 et 173.
Berthelot. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. XL, p. 93.
Berthelot. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LIII, p. 69.
Berthelot. — *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. LV, p. 272 et 282.
Berthelot. — *Chim. org. fondée sur la synthèse*, t. II, p. 296, etc.
Berthelot et Buignet. — *Comptes Rendus*, t. LI, p. 1094.
Berthelot. — *Comptes Rendus*, t. LIII, p. 583.
Berzelius. — *Ann. de Chim.*, t. XCV, p. 39 et 67.
Biot. — *Comptes Rendus*, t. XV, p. 619 et 693.
Bobierre. — *Comptes Rendus*, t. XXXII, p. 859.
Bodenbender. — *Zeitschr. für Rübenindustrie*, 1865, p. 851 et 890.
Bœdecker et Struckmann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. C, p. 264.
Boivin et Loiseau. — *Comptes Rendus*, t. LX, p. 164 et 454.
Boivin et Loiseau. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 345.
G. Bouchardat. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 21, et XVI, p. 36.
Bouillon-Lagrange et Vogel. — *Journ. de Phys.*, t. LXXII, p. 208.
Brisson. — *Bull. de Pharm.*, t. I, p. 516.
Carey Lea. — *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 415.
Chaptal. — *Chimie appliquée aux arts*, t. II, 1807.
Champion et Pellet. — *Journal des fabricants de sucre*, mai 1876.
W. L. Clasen. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. CIII, p. 449.
Demole. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXII, p. 489.
De Vry. — *Journ. de Pharm.* (4), t. I, p. 270.
Dubrunfaut. — *Agriculteur manufacturier*, Anvers, 1830 et suiv.
Dubrunfaut. — *Art de fabriquer le sucre*, Paris, 1825.
Dubrunfaut. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. XXI, p. 178.
Dubrunfaut. — *Comptes Rendus*, t. XLII, p. 228.
Dubrunfaut. — *Comptes Rendus*, t. XXXII, p. 498 et 249.

O. Erdmann. — *Deut. chem. Ges.*, 1880, p. 2180.
Feltz. — *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XVIII, p. 525.
Fudakowski. — *Zeitschr. für Chem.* (2), t. III, p. 32.
Fudakowski. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 238 et VIII, p. 120.
Gélis. — *Comptes Rendus*, t. XLIII, p. 1062.
Gill. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 306.
Girard et Laborde. — *Comptes Rendus*, t. LXXII, p. 214.
Gorup-Besanez. — *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 420.
H. Grothe. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCII, p. 175.
V. Grote et Tollens. — *Deut. chem. Ges.*, t. VII, p. 1375.
Hlasiwetz et Habermann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLV, p. 120.
Horsin-Déon. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 26 et XVII, p. 155.
Hornemann. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXIX, p. 283.
Jodin. — *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 432.
A. Jacobsthal. — *Zeitschr. für Chem.*, 1869, p. 150.
Johnston. — *Philosoph. Mazarine*, juillet 1843, p. 14.
Van Kerkhoff. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXIX, p. 48.
Kreusler. — *Deut. chem. Ges.*, t. VIII, p. 93.
G. Kuhnemann. — *Deut. chem. Ges.*, t. VIII, p. 202 et 387.
Kulz. — *Deut. chem. Ges.*, 1881, p. 365.
Langbein. — *Pharmac. Zeitschr. für Russland*, t. VII, p. 573.
Laubenheimer. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXIV, p. 283.
Lavoisier. — *Traité de Chimie*, t. I, p. 151, 1793.
A. Lieben. — *Wien. Akad. Ber.*, t. XVIII, p. 180.
O. Lœwe. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 425.
Luboldt. — *Répertoire de Chim. pure*, 1860, p. 41.
Margraff. — *Opuscules chimiques*, p. 218, 1762.
Marker. — *Deut. chem. Ges.*, 1877, p. 2235.
Mathieu de Dombasle. — *Instruction sur la fabrication du sucre*, Paris, 1839.
Maumené. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 442 et 481.
Maumené. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 49 et 169.
Maumené. — *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXII, p. 33.
Maumené. — *Comptes Rendus*, t. XXX, p. 314.
Maumené — *Comptes Rendus*, t. XXXIX, p. 914.
Mitscherlich. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 15.
Muntz. — *Comptes Rendus*, t. LXXVI, p. 649.
Musculus et Gruber. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 68.
Nicklès. — *Comptes Rendus*, t. LXI, p. 1053.
O. Popp. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI, p. 181.
Pasteur. — *Comptes Rendus*, t. XLII, p. 347.
Payen. — *Précis de Chimie industrielle*, t. II, 1859.
Payen. — *Bulletin de la Soc. d'Encouragement*, p. 146, 1846.
Pegoletti. — *Manuel mercantile*, 1340.
Péligot. — *Journ. de Pharm.*, t. V, p. 26.
Péligot. — *Ann. de Ch et de Phys.* (2), t. LXVII, p. 113 et LXXIII, p. 103.
Péligot. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LIV, p. 377.
Péligot. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LXXIX, p. 103.
Péligot. — *Comptes Rendus*, t. XXII, p. 936.
Péligot. — *Comptes Rendus*, t. XXXII, p. 333 et LIX, p. 930.
Pellet et Pasquier. — *Journal des fabricants de sucre*, mai 1877.
Pelouze. — *Comptes Rendus*, t, LIX, p. 1073.
A. Petit. —*Comptes Rendus*, t. LXXVII, p. 944.
L. Possoz. — *Comptes Rendus*, t. LXXV, p. 1836.
Raoult. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (4), t. XXIII, p. 291.
Reinchl. — *Jahresb. für Pharm.*, t. XVIII, p. 102.
Riche et Bardy. — *Comptes Rendus*, 17 juin 1876.
Rodewald et Tollens. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCVI, p. 250.
Sachse — *Deut. chem. Ges.*, 1871, p. 834.
J. Schabus, — *Bestimmung der Krystallgestalten*, Vienne, 1855.
Scheibler. — *Deut. chem. Ges.*, t. V, p. 343.
Schmœger. — *Deut. chem. Ges.*, 1880, p. 1915 et 2130.
Schulze. — *Deut. chem. Ges.*, 1874, p. 1858.
Schutzenberger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1861, p. 16.

SCHUTZENBERGER et NAUDIN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 107 et 204.
SOSTMANN. — *Zeitschr. für Zückerindustrie*, t. XVI, p. 82 et 272.
SOSTMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 376.
SOUBEIRAN. — *Journ. de Pharm.* (3), t. I, p. 469.
SOXHLET. — *Journ. für prakt. Chem.*, t, XXI, p. 227.
O. SULLIVAN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 181.
W. STEIN. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. CVII, p, 444.
STURENBERG. — *Archiv. der Pharm.*, t. XVIII, p. 27.
THÉNARD. — *Comptes Rendus*, t. LII, p. 444 et LIII, p. 1019.
A. VILLIERS. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 98.
VIOLETTE. — *Comptes Rendus*, t. LXXVI, p. 485.
VIOLLETTE. — *Journal des fabricants de sucre*, mars 1873; octobre 1874.
VIRAUSE et STADELER. — *Mitth. der naturf. Ges. in Zurich*. 1854, p. 473.
VOHL. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXX, p. 360.
WALKHOFF. — *Traité de fabrication*, t. I, p. 517, 1870.
WINCKLER. — *Répert. Pharm.*, t. XLII, p, 46.
YOSHIDA. — *Deut. chem. Ges.*, 1881, p. 305.

# CHAPITRE IV

## POLYSACCHARIDES

$(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.

Syn. : *Hydrates de carbone.*

L'histoire chimique des sucres et des glucosides a pour complément nécessaire l'étude des *polysaccharides,* groupe d'importance capitale qui représente assez exactement les anciens *hydrates de carbone.*

Pour les classer on les divise en :

1° Principes solubles dans l'eau : ce sont les diglucosides ;

2° Principes qui se gonflent seulement dans ce liquide ;

3° Principes insolubles et inaltérables en présence de l'eau.

On a vu, dans les Généralités, leur constitution probable, leurs métamorphoses, leurs relations et leurs réactions générales.

Bien que, pour trancher définitivement ces questions, il manque encore beaucoup de données importantes, néanmoins, pour faciliter la description, nous diviserons provisoirement ce groupe de corps en *diglucosides* et en *polyglucosides,* selon qu'ils dérivent de deux molécules de glucose, ou bien de plusieurs.

I. **Diglucosides,** $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{10}O^{10})$.

1. *Cristallisés :* Saccharines.

2. *Amorphes :* Dextrine. Glycogène. Arabine (et gommes solubles). Lévuline. Galactine. Matières pectiques, etc.

II. **Polyglucosides,** $(C^{12}H^{10}O^{10n})$.

1. *Principes qui se gonflent dans l'eau :* Amidon. Inuline. Paramylon. Lichénine. Mucilages.

2. *Principes insolubles dans l'eau :* Cellulose. Ligneux. Tunicine, etc.

III. Et nous terminerons par quelques mots relatifs aux principes ulmiques et charbonneux qui dérivent en général des polysaccharides.

# I

# DIGLUCOSIDES CRISTALLISÉS

## § I

### Des Saccharines

$C^{24}H^{20}O^{20}$.

Les saccharines paraissent dériver des glucoses par l'intermédiaire des saccharoses; c'est ce qui semblerait résulter de leur formation, et, en particulier, de celle de la maltosaccharine de M. Cuisinier.

Dès lors elles font partie du groupe des diglucosides et doivent figurer au premier rang des hydrates de carbone. Elles constituent pour ainsi dire la transition entre les saccharoses, dont elles représentent les anhydrides, et les polysaccharides.

Ce groupe comprend actuellement trois termes :

1. La saccharine de M. Péligot, ou *glucosaccharine;*
2. La maltosaccharine, ou isosaccharine de M. Cuisinier;
3. La métasaccharine de M. Kiliani.

De ces trois corps, le mieux connu est la saccharine de M. Péligot, qui est le type de ce genre de composés.

### 1. Glucosaccharine

Formule { Équiv. $C^{24}H^{20}O^{20}$
Atom. $\text{C}\!\!\!-^{12}H^{20}\text{O}\!\!\!-^{10}$.

Syn. : *Saccharine ordinaire.*

En 1880, M. E. Péligot, poursuivant la série de ses études sur les produits secondaires de la préparation de l'acide glucique, a fait la découverte de cette substance, d'une stabilité si remarquable et qui, déjà, forme point de départ pour une série nouvelle.

Elle prend naissance aux dépens du glucose ou du lévulose, ou plutôt du sucre de canne ou saccharose, par l'intermédiaire du sucre interverti, qui sert habituellement à la préparer.

**Préparation.** — Voici comment M. Péligot conseille d'opérer :

On soumet à l'ébullition une solution de sucre interverti saturée par la chaux. La liqueur se colore fortement et donne un dépôt brun chamois qu'on sépare par

la filtration. On ajoute alors ce qu'il faut d'acide oxalique pour précipiter toute la chaux et on filtre à nouveau. La liqueur contient l'acide glucique et la saccharine. On concentre ; la saccharine cristallise. On la purifie par cristallisations répétées.

**Propriétés.** — Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

100 parties d'eau, à 15°, en dissolvent 13 parties.

Elle cristallise en beaux prismes appartenant au système orthorhombique (M. Descloizeaux).

C'est une substance dextrogyre :

$$[\alpha]_D = + 93°,5'.$$

Elle est donc plus dextrogyre que le sucre de canne, qui dans les mêmes conditions dévie de + 67°,18'.

La saveur est presque nulle, avec un arrière-goût amer.

La saccharine est neutre aux réactifs colorés. Elle se volatilise presque sans décomposition, ce qui concorde avec sa stabilité remarquable. Elle résiste aux agents qui, d'ordinaire, attaquent les matières sucrées.

**Réactions.** — Elle ne fermente pas en présence de la levure de bière.

Elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

Elle ne se laisse pas attaquer par l'acide nitrique, même concentré (D = 36° Baumé). L'acide fumant la convertit en acide oxalique.

L'acide sulfurique ordinaire forme avec elle un composé sulfoconjugué. Dilué au cinquantième, et porté à l'ébullition avec de la saccharine, il ne la transforme pas en substance réductrice de la solution cuprico-alcaline, même au bout de 20 minutes d'ébullition.

La potasse et les alcalis forment avec la saccharine des *saccharinates* précipitables par l'alcool (M. Péligot).

La saccharine a été retrouvée depuis, en quantité notable, dans les produits provenant du traitement des mélasses par le procédé osmotique de Dubrunfaut (M. Lippmann).

---

La question, amenée à ce point par M. Péligot, n'a pas tardé à recevoir d'autre part de nouveaux développements, car la découverte de la saccharine a vivement éveillé l'attention des chimistes et, en Allemagne, plusieurs observateurs ont soumis le nouveau produit à des épreuves dirigées en vue d'éclaircir ses relations.

C'est ainsi que, dès 1880, M. Scheibler a proposé de considérer la saccharine comme l'anhydride d'un acide particulier, l'**acide saccharinique**, auquel il attribue la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Il a obtenu le *saccharinate de chaux* en décomposant le carbonate de chaux récemment précipité par la saccharine qui, dans ces conditions, déplace l'acide carbonique.

L'acide saccharinique est instable, et M. Scheibler n'a pu l'isoler, mais il a constaté que les saccharinates sont très solubles et *lévogyres*, la dextrine étant fortement *dextrogyre*, ainsi qu'on l'a dit plus haut.

M. Kiliani est arrivé à isoler l'acide saccharinique. Il a observé que si la saccharine, en contact avec l'eau froide, ne rougit pas le tournesol, conformément aux indications de M. Péligot, en revanche, par simple ébullition, elle devient franchement acide.

Aussi peut-on se procurer les saccharinates par ébullition en présence de la quantité convenable d'alcali.

Le *saccharinate de potasse* cristallise par refroidissement en gros prismes anhydres appartenant au système clinorhombique.

Le *saccharinate de chaux* est incristallisable, etc.

En somme, l'acide saccharinique est monobasique, si l'on admet $C^{12}H^{10}O^{10}$ pour formule de la saccharine, sinon il serait bibasique.

D'autre part, en soumettant pendant plusieurs jours la saccharine à l'action de l'acide azotique ($D = 1,375$) à la température de 35°, l'oxydation s'effectue lentement. Il se dégage des vapeurs nitreuses, en même temps qu'il se forme de l'acide acétique ; finalement on peut extraire un composé acide de formule $C^{12}H^{10}O^{14}$, se rapprochant beaucoup de l'acide citrique, mais susceptible de s'hydrater et de se transformer par ébullition en présence de l'eau, en un acide bibasique désigné par l'auteur sous le nom d'acide *saccharonique*.

Enfin M. Kiliani, mettant à profit ses observations sur cet ensemble de composés, modifie ainsi qu'il suit la préparation de la saccharine elle-même.

Une solution au dixième de sucre interverti est additionnée, à froid, d'un dixième d'hydrate de chaux, et placée dans un flacon qu'on agite de temps en temps.

Au bout de quinze jours on ajoute quatre autres dixièmes de chaux éteinte et on agite encore.

On suit les progrès de l'opération au moyen de la liqueur cupropotassique, et quand la liqueur claire cesse de réduire, ce qui arrive au bout de six semaines ou deux mois, on filtre, on traite par un courant de gaz carbonique et le reste de la chaux est exactement précipité par l'acide oxalique.

La solution concentrée en consistance sirupeuse fournit une cristallisation de saccharine.

On purifie en recristallisant dans l'eau bouillante.

### 2. Maltosaccharine.

Syn. : *Isosaccharine.*

M. Cuisinier désigne sous ce nom un isomère de la saccharine, découvert par lui en faisant bouillir, en présence de l'eau, un dérivé du maltose, l'*acide maltique.*

Ce corps, ainsi nommé par Dubrunfaut, qui l'a isolé le premier par un traitement à la chaux éteinte, est un isomère de l'acide saccharinique, et il est, comme

lui, susceptible de fournir un isomère de la saccharine, par simple déshydratation sous l'influence de l'ébullition. C'est ainsi que la maltosaccharine a été préparée par M. Cuisinier, qui a reconnu que le produit obtenu par ébullition diffère par les éléments de l'eau de l'acide maltique provenant de l'action de la chaux sur le maltose.

**Propriétés.** — Le nouveau produit : *maltosaccharine* ou *isosaccharine* cristallise en gros cristaux. Il est dextrogyre :

$$[\alpha]_D = + 63^0.$$

Ce pouvoir augmente en présence de l'acide acétique, ainsi qu'il en est pour la saccharine.

Il est volatil, comme la saccharine, et fusible à + 95°. Il se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther, la glycérine.

La levure de bière est sans action sur lui, de même que la liqueur cupropotassique.

De plus, l'acide maltique (ou maltosaccharinique ou isosaccharinique) est *lévogyre* comme l'acide saccharinique.

Les sels de chaux, de potasse, de soude, de plomb s'obtiennent assez facilement et cristallisent.

Enfin M. Cuisinier, appliquant le même traitement au lactose, a pu en tirer une quantité notable d'isosaccharine, qu'il regarde comme identique avec celle qui lui a fourni le maltose.

Tandis que le mélange de glucose et galactose, provenant de l'inversion du lactose par les acides étendus, ne lui a donné que la saccharine du glucose ou glucosaccharine.

## 3. Métasaccharine.

Les expériences de M. Cuisinier sur l'isosaccharine ont été reprises et confirmées, en Allemagne, par M. Kiliani, qui vient d'y ajouter la découverte d'une nouvelle saccharine, isolée par lui dans les eaux mères de la préparation de l'isosaccharine.

**Préparation.** — Voici comment il opère :

A un kilogr. de sucre de lait, dissous dans neuf litres d'eau, il ajoute peu à peu 450 grammes de chaux hydratée, et agite de temps en temps, pendant six semaines. Au bout de ce temps, la liqueur clarifiée, mais colorée, est traitée par un courant de gaz carbonique, et portée à l'ébullition. On filtre alors, on ramène à deux litres environ, et on laisse cristalliser. C'est l'isosaccharinate de chaux qui se sépare dans ces conditions, et les proportions indiquées en donnent environ 150 à 180 grammes. On en tire l'isosaccharine. L'eau mère, abandonnée à elle-même pendant plusieurs mois, a fourni ultérieurement une croûte calcaire, en même temps qu'il se produisait des moisissures.

La croûte calcaire, purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, n'est autre

que le *métasaccharinate de chaux*. Il retient de l'eau de cristallisation, ce qui n'existe pas pour l'isosaccharinate, et se distingue du saccharinate qui est incristallisable.

Décomposé par l'acide oxalique, il fournit facilement la métasaccharine.

Le métasaccharinate peut être obtenu, en dehors de toute production de moisissures, quand on ajoute à l'eau mère de l'isosaccharinate de chaux des cristaux de métasaccharinate pour amorcer la cristallisation. L'opération ainsi conduite est terminée en deux ou trois semaines.

Le rendement est plus faible pour le métasaccharinate que pour l'isosaccharinate : 36 grammes environ par kilogramme.

**Propriétés.** — La métasaccharine cristallise en cristaux assez volumineux, incolores, appartenant au système orthorhombique.

C'est un corps neutre, de saveur amère.

Son point de fusion est situé vers $+ 140°$.

Elle se distingue de ses isomères par son pouvoir rotatoire. Elle est *lévogyre :*

$$[\alpha]_D = - 48°,4.$$

L'eau froide la dissout bien, et sa solubilité est intermédiaire entre celles de l'isosaccharine qui est très soluble, et de la saccharine qui l'est beaucoup moins.

La métasaccharine est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther (M. Kiliani).

## II.

# DIGLUCOSIDES AMORPHES

## § I

### Dextrine.

Formule { Équiv. $C^{24}H^{20}O^{20}$
Atom. $C^{12}H^{20}O^{10}$.

C'est Biot qui a d'abord distingué la dextrine des principes voisins. Il en a commencé l'étude, en collaborant avec Persoz. Payen a ensuite apporté sur ce sujet un grand nombre d'observations, qui ont été ultérieurement développées et complétées par MM. Jacquelain, Béchamp, etc.

Dans ces temps derniers, l'étude de la dextrine a été reprise par MM. Bondonneau, Musculus, Gruber, Méring, O. Sullivan, etc.

La dextrine se rencontre, à l'état naturel, dans la manne du frêne et dans divers produits végétaux. Le sang des animaux en contient aussi, de même que l'urine des diabétiques et la viande du cheval, etc.

Elle constitue la partie principale de plusieurs produits commerciaux, employés comme épaississants dans diverses industries, sous les noms de gommeline, gomméine, léiocome, gomme indigène, amidon grillé, etc.

On la tire de l'amidon soumis, soit à l'action de la chaleur entre 160° et 210°, soit à celle des acides, soit enfin à celle de la diastase.

**Préparation.** — La dextrine commerciale s'obtient habituellement par le procédé de Payen, qui consiste à imbiber 1000 kilogrammes de fécule avec 300 litres d'eau contenant 2 kilogrammes d'acide nitrique ordinaire. On sèche à l'air libre, puis on dispose la masse en couches minces, dans une étuve dont on élève la température à + 120° pendant une heure.

A ce moment la matière est devenue soluble dans l'eau, et elle se colore par l'iode en pourpre et non en bleu. Elle contient du glucose et de l'amidon soluble en proportion variable.

On purifie en dissolvant dans 4 ou 5 parties d'eau froide, précipitant par l'alcool et réitérant plusieurs fois ce traitement. Pour éliminer les dernières traces de glucose, il faut recourir à une solution alcaline de cuivre qui le détruit (M. Bondonneau).

Les dextrines obtenues par la chaleur (procédé de la torréfaction) sont toujours plus ou moins jaunes.

Celles qu'on obtient par le procédé de Payen, ou par l'action des acides dilués (sulfurique, chlorhydrique, oxalique, etc.) agissant à la température de 80°; ou encore par la diastase de l'orge germé, mise en présence de l'amidon aux environs de 70°; ces dextrines sont sensiblement incolores, ce qui est parfois de rigueur, par exemple pour la fabrication du sirop de dextrine, qui se rencontre si fréquemment chez les débitants.

**Propriétés.** — La dextrine est amorphe, transparente et d'apparence gommeuse, très hygrométrique. Elle se dissout facilement dans l'eau, et quand la solution est concentrée, elle devient visqueuse.

Elle est moins soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La dextrine commerciale est un mélange de plusieurs composés isomériques, qui forment échelle de transition, depuis l'amidon soluble jusqu'à la dextrine proprement dite. C'est ce qui résulte des récentes recherches de MM. Bondonneau, O'Sullivan, Musculus et Gruber.

En se basant sur les différences dans les pouvoirs rotatoires, et dans les pouvoirs réducteurs, ainsi que sur la résistance à la diastase, on distingue actuellement :

1° L'*érythrodextrine*, qui forme la majeure partie de la dextrine commerciale.

Elle est soluble dans l'eau froide, très attaquable par la diastase et se colore en pourpre par l'iode.

Le pouvoir rotatoire est considérable :

$$[\alpha]_j = +213° \text{ à } +215°.$$

2° L'*achroodextrine* -α. — Se colore à peine par l'iode. Elle est attaquable par la diastase, mais lui résiste mieux que la précédente.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]j = +210°$.

Réduit faiblement la liqueur cupropotassique. Son pouvoir est représenté par 12 (celui du glucose étant égal à 100).

3° L'*achroodextrine* -β. — Ne se colore pas par l'iode. Inattaquable par la diastase.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]j = +190°$.

Pouvoir réducteur, 12.

4° L'*achroodextrine* -γ. — Résiste complètement à la diastase et ne se colore pas par l'iode.

L'acide sulfurique dilué ne la saccharifie, à l'ébullition, qu'avec une lenteur très marquée, aussi résiste-t-elle en proportion considérable (12 à 15 0/0) dans le glucose du commerce.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]j = +150°$.

Pouvoir réducteur, 28.

Ces différentes dextrines, évidemment, ne constituent pas des espèces chimiques bien déterminées. Il est très probable que plusieurs sont des mélanges. Elles représentent des dédoublements de plus en plus avancés de l'amidon, et la dernière, l'achroodextrine γ, semble la seule à laquelle on doive attribuer la formule $C^{24}H^{20}O^{20}$. Ce serait donc le type de la véritable dextrine. Les autres paraissent avoir une molécule plus complexe, leur formule est donc $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$, $n$ étant supérieur à 2.

**Réactions.** — D'après M. Maly, la dextrine fermente au contact de la muqueuse stomacale, en donnant un mélange d'acides lactique et sarcolactique.

La dextrine peut fixer une certaine quantité d'azote de l'air atmosphérique, quand on la soumet à l'influence prolongée de l'effluve électrique, ainsi que cela résulte des expériences de M. Berthelot.

Le brome, puis l'oxyde d'argent humide, donnent de l'*acide dextronique* (M. Habermann).

La dextrine se comporte à peu près comme l'amidon sous l'influence de la chaleur et des acides. On obtient de la sorte des composés analogues aux glucosides.

L'action successive des acides nitrique et sulfurique donne de la *dextrine tétranitrique*,

$$C^{24}H^{16}O^{16}(AzHO^6)^4.$$

Nous avons vu combien il est facile de passer de la dextrine au glucose sous l'influence des acides. M. Musculus a effectué la transformation inverse. En dissolvant le glucose dans l'acide sulfurique, à froid, et ajoutant une grande quantité d'alcool, il a vu, au bout de trois semaines environ, se précipiter un corps soluble dans l'eau, dépourvu de saveur sucrée, sans action sur le liquide de Fehling, ni sur la solution d'iode, mais dont le pouvoir rotatoire est un peu plus faible que celui de la dextrine ordinaire. Ces caractères se rapprochent de ceux de l'*achroodextrine* -γ.

§ II

## Sinistrine

Il convient de mentionner ici les observations de M. Kuehnemann, sur la germination de l'orge, qui l'ont conduit à admettre l'existence d'une dextrine dont le pouvoir rotatoire serait à gauche, isomère par conséquent du produit ordinaire, et qu'il a, dès lors, désigné sous le nom de *sinistrine.*

§ III

## Dextrane — Lévulane

La *dextrane* de M. Scheibler paraît identique avec la gomme de la fermentation visqueuse (*viscose* de M. Béchamp). On sait que c'est un corps dextrogyre dont le pouvoir est environ :

$$[\alpha]_D = +223^\circ.$$

Un composé très voisin, la *lévulane* de pouvoir en quelque sorte inverse,

$$[\alpha]_D = -221^\circ,$$

a été rencontré accidentellement dans les eaux mères des mélasses des betteraves.

C'est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau, avec laquelle elle forme une gelée visqueuse.

Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling.

L'acide sulfurique étendu la transforme intégralement en lévulose 120° à +.

Ces composés dont l'étude est encore fort incomplète peuvent aussi se rapprocher des gommes (Voy. plus loin).

§ IV

## Glycogène

$$(C^{12}H^{10}O^{10})^n$$

Syn. : *Dextrine animale.*

Découvert par Cl. Bernard, ce principe a été rencontré dans le foie, le placenta, dans le jaune d'œuf chez les mollusques, etc.

**Préparation.** — Le foie, coupé en morceaux, est soumis à l'ébullition, en présence de l'eau, pendant une heure; après quoi on filtre, et on précipite par l'alcool. Ce dépôt retient des matières grasses et azotées, dont on se débarrasse par ébullition avec une solution alcaline de potasse. On étend d'eau, on filtre et on précipite à nouveau par l'alcool. On reprend par l'acide acétique cristallisable, et l'on réitère la précipitation par l'alcool.

**Propriétés.** — Le glycogène est amorphe et pulvérulent. Il retient à froid trois molécules d'eau, $3(H^2O^2)$.

L'iode le colore en rouge et non en brun.

Il forme avec l'eau une solution opalescente.

**Réactions.** — Les acides étendus, la salive, la diastase le transforment en glucose, en passant par le maltose et différentes dextrines. Toutefois la réaction s'opère moins vite que sur l'amidon (MM. Musculus et de Méring).

Le brome, puis l'oxyde d'argent, le font passer à l'état d'acide *glycogénique* $C^{12}H^{12}O^{14}$ (M. Chittenden).

L'acide nitrique fumant, puis l'acide sulfurique, réagissant à froid sur le glycogène, le transforment en nitroglycogène ou *glycogène tétranitrique*. Ce corps, blanc et pulvérulent, est décomposable par la lumière, et détone vers la température de 80° (M. Lutsgarten).

L'acide nitrique étendu oxyde le glycogène sans donner d'acide mucique.

M. de Méring a constaté récemment que la formation du glycogène dans le foie dépend de la nature de l'alimentation.

Le sucre de canne, le sucre de lait, le glucose, le sucre interverti, la glycérine, l'inuline, l'arbutine, les matières albuminoïdes, permettent ou facilitent la production du glycogène.

C'est le contraire pour les matières grasses, l'inosine, la quercite, la mannite, etc.

Pour séparer complètement le glycogène des matières azotées qui l'accompagnen fréquemment, on a conseillé dernièrement l'emploi de l'iodomercurate de potas sium (A. Brücke).

## § V

## Gommes solubles

Syn. : *Arabine, — Acide arabique, — Gomme arabique.*

La gomme arabique est fournie par divers *acacias*. M. Fremy la regarde comme formée en majeure partie de *gummates alcalins* (de chaux, potasse ou magnésie).

Pour préparer l'acide arabique pur, on fait une solution concentrée de gomme, à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis on précipite par l'alcool, et l'on réitère plusieurs fois le même traitement.

Par dessiccation, le précipité amorphe prend l'aspect vitreux.

On peut aussi l'extraire de la betterave (M. Scheibler).

**Propriétés.** — Ce composé, séché à + 100°, a pour formule

$$C^{24}H^{20}O^{20} + (H^2O^2).$$

Il perd son eau d'hydratation aux environs de 120°. C'est un corps lévogyre dans la plupart des cas, mais de quantités variables. Parfois même le pouvoir rotatoire est à droite. En sorte que, pour M. Scheibler, les gommes arabiques sont des mélanges de produits isomères. Toutes contiendraient au moins deux substances : l'une lévogyre, l'autre dextrogyre, en proportion variable.

En présence des acides dilués, la première fournit de l'*arabinose* (Voy. p. ); la seconde un sucre incristallisable.

L'arabine humide est très soluble dans l'eau froide, la solution est visqueuse.

Le produit desséché se gonfle, mais ne se dissout dans l'eau que si l'on ajoute une base. D'autre part, les solutions aqueuses ne sont précipitées par l'alcool qu'autant qu'on se trouve en présence d'un acide ou d'un sel (M. Neubauer).

Chauffée entre 120° et 150°, l'arabine devient insoluble. Il en est de même quand on verse une solution concentrée à la surface de l'acide sulfurique ordinaire.

**Réactions.** — L'action successive du brome, puis de l'oxyde d'argent, donne naissance à de l'*acide lactonique* (MM. Barth et Hlasiwetz).

L'arabine est précipitée par les sels de fer au maximum et par l'acétate tribasique de plomb.

La potasse, la chaux, la baryte forment des sels solubles à froid, mais qui deviennent insolubles quand on les chauffe.

L'acide nitrique ordinaire fournit un mélange d'acides mucique, saccharique, tartrique et oxalique.

La *cérasine* est un mélange de combinaisons, les unes solubles et les autres insolubles, qui toutes redeviennent solubles par ébullition en présence de l'eau.

Ces mélanges, en proportions variables, de substances diverses qui entrent dans la composition des gommes, expliquent certaines divergences dans les réactions observées par les différents auteurs.

En se limitant à l'action de l'acide sulfurique étendu sur la gomme arabique nous avons vu que ce procédé a donné à M. Scheibler de l'arabinose, accompagnée de galactose d'après M. Kiliani. Pour ce dernier chimiste l'existence même de l'arabinose paraît douteuse et il tend à l'identifier avec la galactose, tant à cause du pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = + 79°,$$

qui est le même, que de la formation par oxydation nitrique, d'acide mucique en quantité considérable, qu'il a constatée sur le produit qu'il a eu entre les mains. Or, d'après MM. Scheibler et Fudakowsky, l'arabinose ne fournit pas d'acide mucique.

M. Claesson a repris la question et montré que les résultats varient selon la matière première.

Les gommes dextrogyres fournissent plus d'arabinose et peu ou point d'acide mucique par l'oxydation nitrique.

Enfin il a relevé certains caractères qui portent à admettre que l'arabinose obtenue jusqu'à présent n'est pas une espèce chimique pure.

Pour lui le pouvoir rotatoire de l'arabinose atteint

$$[\alpha]_D = +109°,$$

et ce produit ne fournit pas trace d'acide mucique.

**Dérivés.** — L'action de l'acide nitrique concentré a donné à M. Béchamp divers dérivés nitriques.

Au moyen de l'anhydride acétique, MM. Schutzenberger et Naudin ont obtenu plusieurs dérivés, dont l'un représente un *éther hexacétique*.

Un mélange de gomme et d'acide gallique précipite la gélatine à la manière du tannin.

Enfin on a récemment indiqué, pour caractériser l'arabine, une réaction colorée que l'on produit en faisant bouillir quelque temps la gomme avec de l'orcine et de l'acide chlorhydrique. On observe une couleur rouge d'abord, puis violette, et, finalement, il se sépare une matière colorante bleue. Cette substance, dissoute dans l'alcool, le colore en bleu verdâtre, que les alcalis font virer au violet avec fluorescence verte.

Les autres hydrates de carbone donnent dans les mêmes conditions des colorations jaune-brun (M. Reiche).

---

Dans ces derniers temps, M. Reichardt a décrit une **pararabine**, extraite des tourteaux de betterave, à laquelle il attribue la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$. C'est un corps neutre, en poudre blanchâtre, qui se gonfle dans l'eau pour former une gelée soluble à chaud dans les acides dilués.

Ce corps ne donne pas naissance à l'arabinose.

La potasse à l'ébullition transforme la parabine en acide arabique.

D'après la formule que lui attribue l'auteur précité, ce composé se rapproche de l'hydrocellulose de M. A. Girard. (Voy. plus loin.)

§ VI

## Galactine

Formule { Équiv. $C^{24}H^{20}O^{20}$ ; Atom. $\text{C}^{12}H^{20}\text{O}^{10}$ }

Elle a été dernièrement découverte par M. Müntz, qui l'a extraite de la graine de luzerne.

**Préparation.** — La graine pulvérisée est traitée par de l'eau contenant de l'acétate neutre de plomb ; on ajoute ensuite de l'acide oxalique en léger excès, on filtre, et la liqueur, additionnée d'un volume et demi d'alcool à 92°, laisse déposer

une masse blanche de galactine impure. On la purifie en répétant plusieurs fois la précipitation par l'alcool.

**Propriétés.** — La galactose ainsi préparée retient une petite quantité de matières minérales, elle se présente en rognons blancs, translucides, qui se gonflent puis se dissolvent dans l'eau à la manière de la gomme arabique.

Les solutions limpides sont visqueuses.

Elles ne sont pas précipitées par l'acétate neutre de plomb, mais bien par l'acétate basique.

Le pouvoir rotatoire est à droite :

$$[\alpha]_D = + 84^\circ,6.$$

L'acide nitrique donne beaucoup d'acide mucique.

A + 100°, les acides minéraux dilués transforment lentement la galactine en matières sucrées.

En concentrant la liqueur en consistance de sirop, elle laisse cristalliser du *galactose* (M. Müntz), réaction qui a fait donner au produit initial le nom de *galactine.*

## § VII

## Matières pectiques

Les matières pectiques, traitées par l'acide nitrique, donnent naissance à des quantités variables d'acide mucique; elles se rapprochent donc des mucilages et des arabides proprement dits.

Les matières pectiques ont été principalement étudiées par M. Fremy. C'est un groupe de substances isomères qui s'écartent un peu des hydrates de carbone en ce qu'elles contiennent moins d'hydrogène qu'il n'en faut pour transformer en eau tout l'oxygène. Nous les décrivons ici par ordre de dérivation, qui est en même temps celui d'acidité croissante.

### Pectose.

Substance neutre qui existe principalement dans les fruits verts et dans certaines racines, à côté de la cellulose.

Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et les dissolvants neutres; les acides étendus la changent à l'ébullition en pectine, ce qui la distingue de la cellulose.

### Pectine.

C'est un principe neutre, soluble dans l'eau, à laquelle il communique de la viscosité.

Pour la préparer, on peut se servir du suc de poires mûres, dans lequel on précipite successivement la chaux par l'acide oxalique et l'albumine par le tanin.

On filtre et on verse de l'alcool qui précipite la pectine.

On reprend par l'eau, et reprécipite plusieurs fois par l'alcool.

C'est une substance blanche et incristallisable.

Sa solution aqueuse est précipitée par l'alcool, soit en gelée, soit en filaments, suivant la concentration.

Elle est également précipitée par le sous-acétate de plomb.

Les alcalis la changent en *acide pectique.*

Chauffée longtemps à l'ébullition, elle se transforme en *parapectine*, précipitable par l'acétate neutre de plomb. Si la liqueur est acide, on arrive à la *métapectine* précipitable par le chlorure de baryum (M. Fremy).

### Acide pectique.

Sa découverte est due à Braconnot, comme celle de la pectine. Son étude chimique a été faite par M. Fremy.

Les alcalis étendus transforment à froid la pectine en acide *pectosique,* composé gélatineux qui, lorsque la réaction se prolonge ou devient plus énergique par suite de la concentration, devient lui-même *acide pectique.*

Un ferment soluble, précipitable par l'alcool et contenu dans le jus de carottes, la *pectase,* effectue les mêmes transformations. C'est lui qui produit la prise en gelée de certains sucs de fonte (M. Fremy).

L'acide pectique est insoluble et gélatineux.

Il se prend en une masse transparente après dessiccation, qui répond la formule $C^{16}H^{12}O^{16}$.

Ses alcalis étendus le dissolvent à l'état de pectate. Concentrés, ils le métamorphosent en *acide métapectique* que les acides ne précipitent plus, comme l'est l'acide pectique lui-même.

L'action de la pectase, ou l'ébullition en présence de l'eau, finissent par produire la même transformation.

### Acides métapectique et parapectique.

Ces deux acides prennent naissance simultanément, ou successivement, aux dépens de l'acide pectique dans les réactions ci-dessus indiquées. L'acide parapectique est précipité par un excès d'eau de baryte, l'acide métapectique ne l'est pas.

L'acide métapectique est le dernier terme de la série. Il est franchement acide, très soluble dans l'eau et l'alcool.

La plupart de ses sels sont également solubles.

## § VIII

## Lévuline

$(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.

Syn. : *Synanthrose.*

Nous plaçons la lévuline à côté des matières pectiques, comme transition entre les diglucosides et les polyglucosides. On ne sait au juste, en effet, si elle dérive de deux molécules glucosiques ou de plusieurs.

La lévuline a été découverte, en 1866, par MM. Ville et Joulie, qui en ont reconnu les principaux caractères. En 1871, M. Popp tira, également du topinambour, une substance à laquelle il donna pour formule $C^{24}H^{22}O^{22}$, ce qui en faisait un isomère du sucre de canne. C'est pourquoi il proposa le nom de *synanthrose.*

Depuis cette époque MM. Dieck et Tollens, reprenant cette étude, ont constaté que les deux substances en question sont identiques, mais répondent à la formule $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$, qui est celle des premiers auteurs, et non à celle des saccharoses. Le terme de synanthrose doit donc s'effacer devant celui de lévuline. Ce dernier a surtout l'avantage de rappeler les relations qui semblent exister entre l'inuline, la lévuline et la lévulose, à peu près comme entre l'amidon, la dextrine et le glucose. On rencontre en effet l'inuline à côté de la lévuline et dans les mêmes organes.

Peut-être dérive-t-elle à la fois du glucose et du lévulose, ainsi que son hydratation semble l'indiquer.

La lévuline a été retrouvée dans les jeunes graines de seigle par M. Müntz et dans l'écorce de chêne par M. Etti.

**Préparation.** — On se sert des tubercules de *Dahlia variabilis*, ou même d'*Helianthus tuberosus* (topinambour). Le suc est précipité par le sous-acétate de plomb, filtré, et débarrassé du plomb par l'acide sulfhydrique. Après ébullition, on neutralise par le carbonate de magnésie et l'on concentre au bain-marie.

On obtient ainsi un mélange de glucose, d'inuline et de lévuline. Par un traitement méthodique à l'alcool, on enlève la lévuline, qui y est soluble, en se guidant sur le pouvoir rotatoire qui doit tomber à zéro.

On évapore les solutions alcooliques, on décolore par le noir animal et finalement on précipite par l'alcool éthéré.

**Propriétés.** — On sépare de la sorte une masse blanche, amorphe, déliquescente, soluble dans l'eau et l'alcool faible, insoluble dans l'éther. La saveur est fade, à peine sucrée.

Le pouvoir rotatoire est nul (MM. Ville et Joulie).

**Réactions.** — La lévuline ne réduit pas la liqueur cupropotassique, si ce n'est après une longue ébullition (MM. Ville et Joulie).

Elle n'est pas directement fermentescible en présence de la levure, mais après hydratation préalable (sous l'influence d'une diastase) elle fermente énergiquement.

Cette saccharification préalable la dédouble en glucose et lévulose (M. Popp).

Les acides étendus lui font rapidement subir le même dédoublement : la liqueur devient réductrice et lévogyre (MM. Ville et Joulie).

Le mélange de glucose et de lévulose ainsi formé a pour pouvoir rotatoire

$$[\alpha] = -52^{o},7$$ (MM. Dieck et Tollens).

L'ébullition prolongée avec l'acide sulfurique étendu fournit de l'*acide lévulique* (MM. Dieck et Tollens).

L'acide nitrique étendu donne un mélange d'acides saccharique et oxalique.

Les acides nitrique et sulfurique concentrés fournissent un dérivé nitré explosible, soluble dans l'alcool.

La solution alcoolique de lévuline est précipitée par le sous-acétate de plomb.

## II

## POLYGLUCOSIDES

Formule $\begin{cases} \text{Équiv. } (C^{12}H^{10}O^{10})^{n} \\ \text{Atom. } (C^{6}H^{10}O^{5})^{n} \end{cases}$

### § I

### Amidon

Syn. : *Matière amylacée, — Fécule.*

Son nom vient du grec ἄμυλον, et signifie qu'il est pulvérisé sans passer par la meule (Dioscorides).

**État naturel.** — Il est extrêmement répandu. On le rencontre aussi bien dans toutes les parties d'une même plante que dans les divers embranchements du règne végétal.

On en a même signalé exceptionnellement la présence dans certains tissus animaux et dans quelques productions pathologiques.

D'après l'origine, on distingue un certain nombre de variétés dans les matières amylacées.

On réserve généralement le nom d'*amidon* au produit qu'on extrait des céréales.

Sous le nom de *fécule*, on désigne plus spécialement la matière amylacée retirée des tubercules de la pomme de terre.

L'*arrow-root* provient des racines du *Maranta arundinacea*.

Le *sagou* est extrait de divers palmiers : le *Sagus Rhumphii*, *S. genuina*, *S. farinifera*, etc.

La *moussache* est fournie par la racine du manioc, *Jatropha manihot*, plante euphorbiacée; légèrement torréfiée, elle s'agglomère et devient *tapioka*.

**Préparation.** — 1. On isole la fécule des pommes de terre en râpant les tubercules et délayant la pulpe dans l'eau; puis on lave sur un tamis au moyen d'un filet d'eau. La fécule est entraînée et la majeure partie des débris de cellules demeure sur le tamis. On obtient de la sorte un dépôt d'amidon qu'on soumet à plusieurs lévigations successives au moyen de l'eau froide. La fécule se dépose en premier lieu et, par décantation, on sépare les impuretés.

On termine par un lavage mécanique, sur des plans inclinés, à peu près comme, en métallurgie, on traite certains minerais. La fécule la plus pure se dépose en premier lieu. La masse de fécule, essorée à la turbine, est ensuite placée sur des plaques poreuses en plâtre, et la dessiccation se termine dans des étuves ou ateliers disposés à cet effet.

2. Quand on opère sur l'amidon du blé, on emploie soit le grain directement, soit la farine.

Quand on veut éviter de passer par la farine, on fait gonfler le grain de blé, en présence de l'eau, pendant deux ou trois jours, jusqu'à consistance friable.

On l'écrase ensuite entre des meules spéciales, sur un disque de cuivre percé de trous, pour laisser passer l'eau qui arrive continuellement. Cette eau entraîne l'amidon avec des particules de son plus ténues, et qui, en raison de leur forme plate et irrégulière, offrent, à poids égal, plus de prise à l'action du courant d'eau que le grain d'amidon lui-même. En faisant usage de cribles et de tamis appropriés, on retient la majeure partie du son et l'eau laiteuse qui traverse n'entraîne que peu de substances étrangères; on en supprime par décantation une certaine quantité.

Par le repos, l'amidon forme une couche blanche sur laquelle s'étend une sorte de nappe grisâtre de son ou de matières étrangères, la pureté du produit variant évidemment de bas en haut.

On préfère maintenant substituer à cette opération intermittente un lavage mécanique et continu, semblable à celui dont on a parlé plus haut pour la fécule.

Quand on se sert de farine, le procédé auquel on a recours est le *procédé Martin*, du nom de son inventeur. Il est basé sur l'expérience classique qui consiste à transformer la farine en une pâte ferme et bien liée, que l'on malaxe sous un filet d'eau.

Les globules d'amidon sont entraînés presque seuls, surtout si l'on a soin d'effectuer le lavage au-dessus d'un tamis.

Le gluten demeure comme résidu, et c'est là, déjà, l'un des avantages de cette méthode de recueillir un produit susceptible d'applications nombreuses.

Quant à la petite quantité de gluten qui passe à travers le tamis, on la détruit par fermentation, en ajoutant dans les cuves quelques centièmes d'*eau sure* provenant d'une opération précédente.

Après quelques jours, on décante, on lave le produit, on l'essore à la turbine, on l'égoutte sur du plâtre, et on le dessèche rapidement dans une étuve.

Sous l'influence de la dessiccation, la masse se fendille et se divise en aiguilles plus ou moins prismatiques.

Tel est le produit connu sous le nom d'*amidon en aiguilles.*

Nous ne parlerons que pour mémoire du procédé ancien, dit *par fermentation*, dans lequel la totalité du gluten est détruite par putréfaction. Ce procédé, qui permet évidemment de tirer parti de tous les grains, même les plus avariés, a pour inconvénient la production de quantités considérables d'eaux sures dont on ne sait comment se débarrasser, et de gaz putrides insalubres.

De nos jours, on retire beaucoup d'amidon du riz et du maïs. Les procédés précédents ne peuvent être appliqués, à cause des propriétés spéciales de leur gluten.

On a recours alors au procédé de M. O. Jones, qui consiste à traiter le produit par une solution caustique de soude au centième, qui attaque le gluten et le rend soluble. On lave et on termine comme ci-dessus.

La liqueur alcaline neutralisée fournit une certaine quantité de glucose.

On a encore proposé, pour extraire l'amidon du sagou, l'emploi d'une solution étendue de chlorure de chaux (M. Watherspoon), etc.

**Propriétés.** — Les principaux traits de l'histoire chimique de l'amidon sont empruntés aux travaux de Payen. C'est à lui que sont dus la plupart des détails mentionnés ci-dessous sans nom d'auteur.

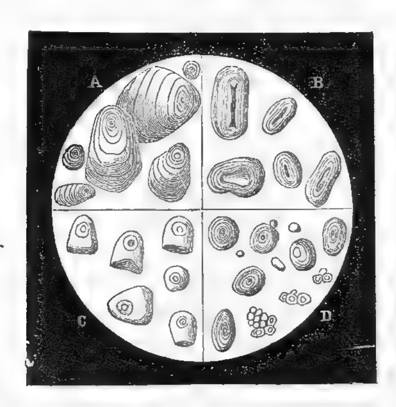



Fig. 42. — Grains d'amidon divers. — A. Fécule de pomme de terre. — B. Amidon de lentilles. C. Tapioca. — D. Amidon de blé.

L'amidon est une poudre blanche formée par des éléments atomiques, ou cellules, à l'intérieur desquelles se sont effectués des dépôts de matière amylacée.

Le diamètre varie de 2 à 185 millièmes de millimètre, ce qui permet, dans certains cas, de les distinguer les uns des autres. L'aspect, les dimensions et la

forme du *hile* dont chaque grain est marqué fournissent également des indications utiles.

Ce hile paraît formé par l'ouverture de la cavité non encore oblitérée par les dépôts à l'intérieur du grain d'amidon. Quand on observe de la fécule au microscope, dans la lumière polarisée, en mettant l'œil derrière un spath, on aperçoit une croix noire dont les branches partent des hiles (Biot). L'amidon ne présente pas ce caractère.

Voici quelques données sur les diamètres, en millimètres, des grains d'amidon de diverses provenances :

| | mm. |
|---|---|
| Pommes de terre | 0,185 à 0,140 |
| Arrow-root | 0,140 |
| Bulbes de lis | 0,115 |
| Grosses fèves, sagou, lentilles | 0,075 à 0,067 |
| Haricots | 0,063 |
| Gros pois, patates | 0,050 à 0,045 |
| Sorgho, maïs | 0,076 à 0,025 |
| Millet | 0,010 |
| Panais | 0,007 |
| Graines de betteraves | 0,004 |
| — *Chenopodium Chinoa*, etc. | 0,002 |

La densité de l'amidon est voisine de 1,53.

La fécule commerciale retient au moins 18 pour 100 d'eau, dont elle abandonne la moitié dans le vide, et le reste à $+100^{0}$.

Elle est insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. Pourtant, quand on broie l'amidon ou la fécule avec de l'eau, cette dernière bleuit par l'iode, ce qui tient sans doute à ce que la partie interne du grain, de formation plus récente, est aussi plus soluble.

## ACTION DE L'EAU

L'amidon en contact avec de l'eau, à $60^{0}$ ou $70^{0}$, se gonfle considérablement sans se dissoudre. Chaque grain absorbe 25 ou 30 fois son volume d'eau et, quand l'eau n'est pas en quantité suffisante pour délayer la masse, les globules se soudent en une masse gélatineuse et translucide qui porte le nom d'*empois*. Cette substance dévie énergiquement à droite la lumière polarisée. Son pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]j = +216^{o}.$$

En augmentant la quantité d'eau, et portant à l'ébullition, les globules se déchirent et une partie de la matière amylacée se dissout, l'autre demeurant en suspension en fragments assez ténus pour traverser les filtres.

La partie soluble, qui a été désignée par les auteurs sous les noms les plus variés, est précipitable par l'alcool. Par la dessiccation elle fournit une masse gommeuse,

déliquescente, qui se dissout partiellement dans l'eau. C'est ce qu'on appelle généralement l'*amidon soluble.*

### Amidon soluble.

M. Béchamp le prépare en délayant 2 parties d'amidon dans 3 parties d'acide sulfurique, et laissant en contact pendant une demi-heure; après quoi on précipite par l'alcool en excès. L'amidon soluble se dépose.

On peut aussi faire bouillir l'amidon avec du chlorure de zinc en solution étendue, ou, mieux encore, on peut chauffer 400 grammes de fécule avec 2 kilogrammes d'acide sulfurique au cinquantième jusqu'à dissolution de la fécule. La liqueur se colore en violet par l'iode. On sature immédiatement par le carbonate de chaux, on filtre et on concentre en sirop. Au bout de 24 heures il se forme un dépôt qui va en augmentant pendant un mois. On lave à l'eau froide, on sèche à l'air libre, on reprend par l'eau chaude, à laquelle on ajoute un peu d'alcool pour précipiter une impureté qui existe en quantité très faible, on abandonne enfin au refroidissement la liqueur claire, qui laisse déposer l'amidon soluble à l'état de pureté (M. Musculus);

M. Zulkowski conseille de se servir de la glycérine, à $+ 190^{\circ}$, pour dissoudre l'amidon et de précipiter ensuite la solution aqueuse par l'alcool.

L'amidon soluble est une poudre blanche, insoluble à froid dans l'eau, mais très soluble à partir de $50^{\circ}$.

L'alcool précipite les solutions aqueuses.

Son pouvoir dextrogyre est supérieur encore à celui de l'empois:

$$[\alpha]j = + 218^{\circ}.$$

Il est sans action sur le réactif cupropotassique.

A l'état solide, l'iode le colore en bleu; en solution l'iode donne une couleur rouge violacée.

La diastase l'attaque énergiquement pour le transformer en dextrines diverses et en maltose.

## RÉACTIONS DE L'AMIDON.

**Chaleur.** — Quand on maintient à $100^{\circ}$ pendant longtemps l'amidon ordinaire, il se change en amidon soluble (M. Maschke). A $160^{\circ}$, c'est la dextrine qui prend naissance. L'ébullition en présence de l'eau, et mieux de la solution de potasse, produit les mêmes phénomènes.

A $210^{\circ}$ l'amidon se transforme en *pyrodextrine* avec perte des éléments de l'eau.

C'est une matière relativement stable et qui résiste à l'action des acides étendus; concentrés, elle est précipitée par eux.

Ce corps est solide, brun, cassant, soluble dans l'eau, qu'il colore en un brun jaunâtre; en même temps la solution est visqueuse.

La pyrodextrine est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Elle réduit la liqueur de Fehling et précipite par la baryte et l'acétate de plomb ammoniacal (M. Gélis).

**Oxydation.** — L'ébullition avec l'acide azotique étendu change l'amidon en acide oxalique. Ce corps prend aussi naissance par l'action de la potasse fondante.

Le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, agissant sur l'amidon, fournissent de l'acide carbonique et de l'acide formique.

Remplace-t-on l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, il se forme en outre un peu de chloral.

**Iode.** — L'amidon, l'empois, la solution amidonnée se colorent en bleu intense dès qu'on les met en présence de traces d'iode. Cette réaction, d'une sensibilité extrême, a été découverte par Gauthier de Claubry. Payen a montré que $\frac{1}{500.000}$ et même $\frac{1}{1.000.000}$ d'iode est encore rendu sensible par ce procédé.

La matière colorante bleue qui prend ainsi naissance a reçu le nom d'*iodure d'amidon*. Sa constitution n'est pas définitivement connue. Quand on vient à chauffer le vase dans lequel on l'a vue se produire, le liquide se décolore à chaud, pour reprendre sa couleur à froid, et ainsi de suite un grand nombre de fois, bien que la teinte bleue s'affaiblisse de plus en plus et finisse par disparaître. Pour certains auteurs c'est une combinaison définie, opinion peu probable puisque l'iode est enlevé non seulement par les dissolvants habituels (sulfure de carbone, éther, chloroforme, etc.), mais qu'un simple courant d'air longtemps prolongé arrive également au même résultat. D'après Personne, c'est une sorte de laque ; d'après M. Guichard, c'est un mélange d'iodure d'amidon tenant de l'amidon en dissolution, etc. Quoi qu'il en soit quand on ajoute à la liqueur bleue une petite quantité de sulfate de soude ou de chlorure de calcium, on voit se former des flocons bleus d'iodure d'amidon.

**Alcalis.** — L'amidon se combine aux alcalis.

En présence de la potasse ou de la soude à froid il augmente beaucoup de volume; à chaud il se change en amidon soluble.

La solution d'amidon est précipitée par l'eau de baryte, l'eau de chaux et l'acétate de plomb ammoniacal.

**Ferments.** — La levure de bière est sans action sur l'amidon ; en revanche, il subit assez facilement les fermentations lactique et butyrique.

La fermentation lactique, puis butyrique de l'amidon, est produite sous l'influence du *bacillus amylobacter* (Voy. p. 351).

Le *bacillus butylicus* reste sans action sur l'amidon, peut-être parce que la diastase qu'il sécrète est incapable d'hydrater ce corps.

Le *bacillus œthylicus* attaque l'empois, vers 40°, en produisant beaucoup d'acide butyrique, un peu d'alcool ordinaire et d'acide acétique et une trace d'acide succinique et d'alcool butylique. Il ne se forme pas d'acide lactique (M. Fitz).

L'une des transformations les plus remarquables est celle que la diastase de

l'orge germée fait subir à l'amidon. L'infusion de malt, ou orge germée, portée à 65° ou 70° avec de l'amidon, l'attaque rapidement pour le transformer en amidon soluble, en dextrine et maltose. A peine s'il se forme des traces de glucose (M. O. Sullivan).

Cette réaction se distingue donc nettement de celles des acides étendus dont le produit principal est le glucose. Ici le produit principal est le maltose, accompagné des diverses dextrines, dont la résistance à la diastase est variable (ainsi qu'on l'a vu p. 430). Ces transformations, naturellement, ont une grande importance pratique pour la fabrication de la bière, ainsi que pour celle des alcools de grain et de pommes de terre.

La diastase s'obtient par précipitation au moyen de l'alcool. Sa composition n'est pas définie.

C'est une substance amorphe et blanche, contenant de l'azote, très soluble dans l'eau.

Son action s'exerce sur l'amidon, dans des limites de température très étendues. Elle commence à — 15°, et augmente graduellement pour atteindre son maximum vers + 20°, puis elle décroît et s'annule vers + 85°.

## ACTION DES ACIDES.

Elle est très différente, suivant qu'on emploie les acides étendus ou concentrés.

Dans le premier cas on obtient, par hydratation, des dédoublements qui aboutissent au glucose.

Dans le second, il se forme des combinaisons, ou *amylides*, analogues aux éthers.

1. **Dédoublements.** — Quand on fait bouillir l'amidon avec les acides minéraux étendus, il se transforme en amidon soluble, dextrines diverses, maltose et glucose. La formation première, celle de l'amidon soluble, est seule obscure encore, les autres procèdent par échelons d'hydratations successives.

Étant donné l'amidon soluble $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$, chaque dédoublement est marqué par la formation simultanée d'une molécule de maltose et d'une molécule d'une dextrine dont la formule comporte $2(C^{12}H^{10}O^{10})$ de moins que celle du corps qui sert de point de départ. On a

$$\underbrace{(C^{12}H^{10}O^{10})^n}_{\text{Amidon soluble.}} + H^2O^2 = \underbrace{(C^{12}H^{10}O^{10})^{n-2}}_{\text{Dextrine variable.}} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Maltose.}}$$

On arrive de la sorte jusqu'à la plus simple des dextrines, l'*achroodextrine*-$\gamma$, laquelle donne

$$\underbrace{C^{24}H^{20}O^{20}}_{\text{Achroodextrine -}\gamma.} + H^2O^2 = \underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Maltose.}}$$

Et finalement

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Maltose.}} + H^2O^2 = \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

C'est cette dernière réaction, si facile à effectuer au moyen des acides étendus, qui différencie l'action des acides de celle de la diastase.

L'ensemble de faits sur lesquels repose l'explication qui précède est dû aux travaux de MM. Bondonneau, O'Sullivan, Musculus et Gruber.

2. **Combinaisons.** — L'amidon se combine, à froid, avec l'acide sulfurique concentré pour donner un acide sulfoconjugué, analogue à l'acide mannisulfurique (Fehling).

L'acide nitrique fumant dissout l'amidon, et l'on peut précipiter par l'eau différents dérivés nitrés, solubles ou insolubles, désignés sous le nom de *fécules nitriques*, *xyloïdine*, *pyroxam*, etc. (Braconnot, Pelouze, M. Béchamp).

L'*amylide nitrique* répondant à la formule $C^{36}H^{24}O^{24}(AzHO^6)^3$ est un corps blanc, explosif, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Comme les autres fécules azotiques, il conserve le pouvoir rotatoire, et le protochlorure de fer régénère l'amidon soluble avec dégagement de bioxyde d'azote.

L'amidon, chauffé vers 160° avec les acides organiques concentrés, ou mieux anhydres, fournit des éthers comparables aux glycérides (M. Berthelot).

Il est probable que des combinaisons analogues existent dans les végétaux.

L'amidon soluble est précipité de ses dissolutions par le tannin.

§ II

## Paramylon.

Substance analogue à l'amidon, découverte par Gottlieb dans un infusoire, l'*Euglena viridis*.

Le paramylon est en grains plus petits que ceux de l'amidon.

Insoluble dans l'eau, il est soluble dans les acides étendus.

L'iode ne le colore pas.

La diastase ne l'attaque pas sensiblement.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme en glucose fermentescible.

§ III

## Inuline.

La découverte en est due à V. Rose, qui l'a extraite, en 1804, de la racine d'aunée (*Inula Helenium*).

On l'a retrouvée, depuis, dans beaucoup d'autres synanthérées, telles que le dahlia, le topinambour, la bardane, la chicorée etc. L'*Atractylis gummifera* en contient aussi, le colchique d'automne (*Colchicum autumnale*), la ményanthe, la manne d'*Eucalyptus dermosa*, etc.

**Préparation.** — On peut l'extraire des racines de topinambour, ou de dahlia, par le même procédé qui sert pour la fécule de pomme de terre.

M. Lescœur conseille de se servir de racine de chicorée, qui contient de 15 à 18 pour 100 d'inuline.

Il fait macérer la racine dans l'eau froide, que l'on renouvelle plusieurs fois jusqu'à ce qu'elle cesse de précipiter notablement par le sous-acétate de plomb.

La racine, devenue friable, est alors réduite en pulpe et mise à digérer avec un lait de chaux. On exprime, et la liqueur est traitée par l'acide carbonique.

Après 24 heures, le dépôt, formé de carbonate de chaux et d'inuline, est recueilli sur un filtre et épuisé par l'eau bouillante. L'inuline se dissout à chaud et se précipite par le refroidissement.

Pour purifier on peut reprendre par l'eau bouillante et précipiter par l'alcool.

M. Kiliani soumet la racine d'aunée à l'ébullition en présence de l'eau et de la craie, on filtre, on concentre et l'on place dans un mélange réfrigérant : l'inuline impure se sépare. On réitère le traitement, et on termine par des lavages à l'alcool dilué, puis à l'alcool fort.

**Propriétés.** — L'inuline est en grains blancs dont la structure diffère beaucoup de celle des grains d'amidon.

Quand la dessiccation n'est pas complète, l'inuline affecte l'apparence d'une matière diaphane et gommeuse.

La dessiccation poussée à son terme la rend opaque, d'abord aiguillée, et finalement réduite en grains plus fins que ceux de l'amidon.

Ils n'offrent jamais les phénomènes de double réfraction signalés à propos de la fécule.

La densité de l'inuline, séchée à l'air humide, est : 1,361 ; anhydre, elle a pour densité 1,462 (M. Lescœur) ; 1,349 d'après M. Kiliani.

Pendant longtemps les observateurs ont donné des chiffres très différents à l'égard du pouvoir rotatoire lévogyre de l'inuline ; d'après M. Lescœur, l'inuline, quelle que soit sa provenance, présente le même pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = -36^0\,50',$$

lequel est indépendant de la température et de la dilution.

L'inuline est sans odeur ni saveur. Fort soluble dans l'eau chaude, elle est presque insoluble dans l'eau froide ainsi que dans l'alcool.

L'inuline est difficile à sécher complètement. M. Kiliani admet même qu'elle retient toujours un peu d'eau ; aussi lui attribue-t-il la formule $(C^{12}H^{10}O^{10})^6 + H^2O^2$, ce qui peut expliquer les divergences dans les densités signalées plus haut. M. Lescœur, au contraire, a observé que l'inuline perd toute son eau d'hydratation quand on la sèche à l'étuve Gay-Lussac.

**Réactions.** — L'inuline, chauffée progressivement, résiste jusqu'à 180° sans altération. Au delà, elle fond vers 190° (M. Dubrunfaut), et à 250° elle se transforme en *pyro-inuline,* produit mal défini dont la saveur est sucrée.

Maintenue pendant longtemps à l'ébullition en présence de l'eau, l'inuline se transforme en *lévulose,* mais en passant par l'intermédiaire de la *lévuline* (Voy. p. ). La saccharification lévulosique est beaucoup plus rapide en présence des acides minéraux étendus (M. Bouchardat).

L'iode ne bleuit pas l'inuline, il ne lui communique qu'une teinte brune et passagère. Le chlore ne la précipite pas de sa solution aqueuse. Elle résiste à l'action de la diastase.

La levure n'attaque l'inuline que si le liquide est acide et, dans ce cas, il est probable que l'acide commence par saccharifier d'abord l'inuline, et que le sucre produit fermente ensuite.

L'inuline pure ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

Les alcalis dissolvent à froid l'inuline, et les combinaisons qui en résultent sont précipitables par l'alcool. L'aspect de ces composés est celui de la gomme ; l'acide carbonique régénère facilement l'inuline (M. Lescœur).

Chauffée à 150° pendant 30 heures, en tubes scellés, avec de l'hydrate de baryte, l'inuline fournit de l'acide lactique de fermentation (M. Kiliani).

Oxydée par l'acide nitrique étendu, l'inuline donne, d'après M. Kiliani, un mélange d'acides formique, oxalique, glycolique et paratartrique. Il ne se forme pas d'acide acétique ni d'acide saccharique.

L'action de l'acide nitrique concentré a été étudiée par M. Béchamp, qui a préparé un dérivé nitré de l'inuline, lequel est le premier éther connu de ce corps. Sa formule est $C^{24}H^8O^8(AzO^6H)^6$, en admettant pour formule de l'inuline $C^{24}H^{20}O^{20}$.

L'acide sulfurique forme avec l'inuline un acide conjugué précipitable par l'ammoniaque.

Enfin l'acide acétique anhydre se combine à l'inuline pour former des éthers dont l'étude a été commencée par M. Schutzenberger, continuée par MM. Ferrouillat et Savigny, et reprise par M. Lescœur.

MM. Ferrouillat et Savigny avaient conclu de leurs expériences qu'il se forme deux séries différentes d'éthers acétiques avec les inulines d'aunée et de dahlia.

M. Lescœur a montré que les produits sont identiques, quelle que soit l'inuline employée.

L'inuline est donc une espèce chimique unique et identique à elle-même, quelle qu'en soit la provenance (M. Lescœur).

§ IV

## Inuloïde.

Syn. : *Inuline soluble.*

Sous le nom d'inuloïde, M. Popp a décrit un composé soluble contenu dans les tubercules de dahlia avant maturité.

C'est une substance pulvérulente, blanche et amorphe, fusible, vers $+130°$.

$$\text{Pouvoir rotatoire } [\alpha]_D = -30°,30.$$

Elle se transforme en lévulose dans les mêmes conditions que l'inuline. Il n'est pas prouvé que ce soit une substance bien définie chimiquement.

§ V

## Lichénine.

La lichénine se rencontre dans le lichen d'Islande et quelques autres lichens voisins. Elle a été découverte par Proust.

**Préparation**. — Pour la préparer, on épuise le lichen par les différents dissolvants : éther, alcool, potasse caustique diluée, acide chlorhydrique faible, etc., après quoi la partie insoluble est épuisée par l'eau bouillante. On filtre à chaud.

La liqueur est visqueuse, et, par refroidissement, elle se prend en gelée.

Cette liqueur bouillante, versée dans l'alcool, donne un précipité blanc de lichénine qui, une fois desséché, se présente en masses translucides, cassantes, à peine jaunâtres. Elle est sans saveur.

La composition centésimale est celle de l'amidon.

**Propriétés.** — Elle se gonfle dans l'eau, et par ébullition prolongée avec ce liquide, elle perd la propriété de se prendre en gelée. L'iode ne la colore pas.

L'acide sulfurique étendu et bouillant la transforme en glucose.

Elle ne donne pas d'acide mucique quand on la traite par l'acide nitrique étendu.

§ VI

## Bassorine et mucilages.

A côté de la lichénine se placent les *mucilages* qui, comme elle, se gonflent dans l'eau et présentent la composition centésimale de l'amidon. Ils s'en distinguent en ce qu'ils fournissent de l'acide *mucique* par l'acide nitrique.

Les mucilages sont habituellement constitués par des mélanges où l'on rencontre le plus souvent des gommes solubles, et même aussi de l'amidon, comme c'est le cas pour le *salep*.

Les mucilages de *coings*, de *guimauve*, de *lin*, etc. sont des principes complexes, appartenant à cette catégorie.

La *gomme adragante* des *Astragalus* constitue un mucilage un peu plus pur. Elle se gonfle énormément en présence de l'eau.

La *bassorine*, qui forme la partie principale de la gomme de Bassora, se change, sous l'influence de l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, en une sorte de gomme soluble, et en même temps en un glucose fermentescible. Finalement la totalité du produit se transforme en sucre réducteur.

IV

# HYDRATES DE CARBONE INSOLUBLES DANS L'EAU

I

## Celluloses

$(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.

Les fibres, cellules ou vaisseaux de la plante sont principalement formés de cellulose, ou de principes isomères avec l'amidon, mais doués d'une plus grande résistance aux divers réactifs.

Leur caractère principal est leur insolubilité dans la plupart des dissolvants connus. Les applications usuelles, notamment des fibres textiles, sont basées précisément sur cette insolubilité.

Ces divers principes, soumis à plusieurs reprises à l'action successive des alcalis étendus ou des acides dilués, paraissent se ramener à un état commun, plus stable, auquel Payen a donné le nom de *cellulose*, qu'il a cherché ainsi à spécifier au point de vue chimique.

**Préparation.** — On trouve la cellulose presque pure dans la moelle de sureau, le coton, le papier non collé (papier à filtre; papier Berzelius, etc.), la charpie, le vieux linge blanchi un grand nombre de fois, etc.

Il suffit donc de faire bouillir avec une lessive faible l'une quelconque des substances ci-dessus, de laver, de faire passer un courant de chlore, laver de nouveau, sécher et enfin épuiser par les principaux dissolvants : acide acétique à l'ébullition, alcool, éther; on termine par un dernier lavage à l'eau.

Finalement on dessèche à l'étuve Gay-Lussac.

**Propriétés.** — La cellulose n'a ni odeur ni saveur. Elle est blanche, insoluble dans tous les dissolvants habituels :

On ne connaît guère qu'un liquide susceptible de dissoudre la cellulose, c'est un *réactif ammoniaco-cuprique* auquel est attaché le nom de Schweitzer, qui l'a fait connaître. On le prépare ordinairement, d'après les indications de M. Péligot, en faisant passer à plusieurs reprises de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre au contact de l'air. On obtient de la sorte une liqueur bleue qui dissout la cellulose et la laisse déposer quand on étend d'eau.

La cellulose ainsi précipitée est amorphe, gélatineuse.

Les acides étendus et les solutions concentrées de sels alcalins précipitent également la cellulose dissoute dans le réactif de Schweitzer.

Quand on ajoute du zinc à ce même réactif chargé de cellulose, on voit la liqueur devenir incolore et la solution claire est privée de pouvoir rotatoire.

En même temps le cuivre est précipité.

La densité de la cellulose est voisine de 1,45.

## RÉACTIONS

**Chaleur.** — Au delà de $+200^0$, la cellulose se décompose et se charbonne, en donnant de l'eau, de l'acide acétique, des produits empyreumatiques complexes et différents gaz.

**Hydrogène.** — L'acide iodhydrique saturé, chauffé à $180^0$ avec la cellulose, la réduit complètement à l'état de carbures saturés d'hydrogène.

On obtient ainsi comme produit principal l'*hydrure de duodécylène*, $C^{24}H^{26}$, accompagné de quelques autres carbures forméniques. (M. Berthelot.)

**Oxygène.** — L'acide nitrique ordinaire attaque énergiquement la cellulose, à l'ébullition, avec formation d'acide oxalique. (Bergmann.)

L'acide oxalique est également le produit qui résulte de l'action des alcalis (potasse caustique) à $+160^0$ environ, sur la cellulose (Gay-Lussac). On sait que cette réaction, devenue industrielle, sert pour la préparation en grand de l'acide oxalique.

Le bioxyde de manganèse, agissant sur la cellulose en présence de l'acide sulfurique, donne de l'*acide formique*. (Wöhler.)

**Alcalis.** — Les alcalis gonflent la cellulose, les tissus à base de cellulose ainsi traités se rétractent, leur trame devient plus serrée.

Il paraît se former, dans ces conditions, des combinaisons avec les alcalis. Ces combinaisons sont insolubles dans l'alcool et décomposables par l'eau.

En chauffant, on modifie la nature de la cellulose, elle devient soluble et susceptible de se saccharifier par les acides.

Les alcalis, à $160^0$, l'oxydent comme on l'a indiqué plus haut.

### ACTION DES ACIDES

Les acides agissent de deux manières sur la cellulose ; ils peuvent :

1. Ou bien modifier la cellulose et la transformer en différents produits distincts ;
2. Ou bien se combiner avec elle pour donner des *cellulosides*.

## TRANSFORMATIONS

1. Les acides agissant sur la cellulose en présence de l'eau la transforment en

**Hydrocellulose,** $(C^{12}H^{11}O^{11})^n$ ou $(C^{12}H^{10}O^{10},HO)^n$.

C'est une substance insoluble dans l'eau, mais assez facilement altérable par la chaleur, que M. A. Girard a récemment décrite, et qui, séchée à $+100^o$, offre la composition centésimale du sucre de canne.

Il suffit, pour l'obtenir, de laisser pendant douze heures le coton cardé en contact avec de l'acide sulfurique à 45° Baumé, ou encore de le soumettre à l'action de la vapeur d'acide chlorhydrique à la température de 100°.

La substance s'oxyde à l'air, devient soluble dans l'eau, et la solution réduit la liqueur cupropotassique.

La transformation de la cellulose du coton s'effectue couramment sous l'influence combinée des vapeurs acides, de la lumière et de l'atmosphère sur les tissus, rideaux, etc., qui deviennent rapidement friables.

2. On sait, d'autre part, que la cellulose, imbibée d'acide sulfurique concentré, et lavée presque aussitôt pour supprimer l'acide, acquiert par ce traitement certaines propriétés voisines de celles de l'amidon.

C'est ainsi que l'iode colore le produit en bleu, et que l'eau le gonfle d'une manière sensible.

L'acide chlorhydrique concentré et froid, le chlorure de zinc en solution saturée, agissent de la même façon.

Enfin l'acide sulfurique concentré, ou mieux encore un mélange de deux volumes d'acide à 66° Baumé et d'un volume d'eau, transforme, en l'espace d'une demi-minute environ, le papier non collé en *papier parchemin* ou *parchemin végétal*.

Il convient de laver de suite à l'eau froide pour arrêter l'action de l'acide sulfurique, puis à l'ammoniaque étendue, et finalement à l'eau.

Le papier à filtre est alors changé en une substance translucide, cohérente et demi-graisseuse. La matière qui se colore par l'iode, détermine une sorte d'encollage et le papier devient imperméable comme le parchemin. Il est hygrométrique et gagne en souplesse et en ténacité en absorbant la vapeur d'eau. (MM. Poumarède et Figuier.)

On s'en sert journellement dans les laboratoires pour les appareils à dialyse. Dans l'industrie, les appareils Dubrunfaut pour le traitement osmotique des mélasses sont construits au moyen de ce parchemin végétal, qui forme les cloisons entre lesquelles circulent les deux courants d'eau et de liquide sucré.

3. Quand on prolonge l'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur la cellulose, on la transforme en *cellulose soluble* que l'on isole comme l'amidon soluble, avec lequel elle présente beaucoup d'analogies. Un caractère important toutefois les distingue nettement : la cellulose soluble est sans action sur la lumière polarisée, tandis que l'amidon soluble est fortement dextrogyre.

Le chlorure de zinc ou l'acide chlorhydrique à l'ébullition changent aussi la cellulose en cellulose soluble.

4. En maintenant plus longtemps encore la cellulose au contact des acides, on obtient non plus la cellulose soluble, mais une *dextrine particulière* dont le pouvoir dextrogyre est plus faible que celui de la dextrine ordinaire, puis un *glucose* fermentescible.

On peut finalement parvenir à transformer la totalité de la cellulose en un mélange de glucoses fermentescibles dont l'un est le *glucose ordinaire* (Braconnot) ; l'autre, qui cependant cristallise mieux que le glucose ordinaire, n'a pas été étudié suffisamment pour qu'on en puisse donner les caractères. L'ensemble de ces deux matières sucrées a été désigné sous le nom de *sucre de chiffons.*

L'acide phosphorique agit à peu près comme l'acide sulfurique. Les acides organiques, et en particulier l'acide oxalique, peuvent aussi attaquer et désagréger la cellulose.

5. A la longue, les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés finissent par changer la cellulose en produits noirs et ulmiques.

Un changement du même genre s'opère immédiatement quand on met de la cellulose (coton, papier à filtre) en présence du fluorure de bore. Et même cela constitue une saisissante expérience de cours.

## COMBINAISONS

1. En dehors de ces actions qui modifient la cellulose, les acides peuvent se combiner à ce principe qui fonctionne, dans ce cas, à la manière d'un alcool polyatomique, et fournit des éthers ou *cellulosides.*

Chauffée vers 180° avec les acides stéarique, benzoïque, acétique, butyrique, la cellulose se combine avec eux pour donner des dérivés analogues aux glucosides. (M. Berthelot.)

Les anhydrides, et notamment l'anhydride acétique, se prêtent plus commodément à la préparation des éthers de ce genre, et M. Schützenberger a obtenu ainsi différents dérivés parmi lesquels une *cellulose triacétique*, saponifiable par les alcalis avec régénération de cellulose.

Si l'on s'en tient à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, la cellulose fonctionnerait donc comme un alcool triatomique, mais il est plus que probable qu'il faut lui attribuer une formule représentée par un multiple assez élevé $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$; n'étant au moins égal à quatre ou même davantage. (Voir plus bas les Combinaisons nitriques.)

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide butyrique, broyé avec de la cellulose, paraît donner aussi des dérivés éthérés.

L'acide sulfurique lui-même fournit un acide sulfo-conjugué. Mais c'est l'acide nitrique dont les combinaisons avec la cellulose présentent sans contredit le plus d'intérêt.

## Cellulosides nitriques.

Syn. : *Coton-poudre,* — *Pyroxyle,* — *Fulmi-coton,* — *Poudre-coton.*

Le coton-poudre a été primitivement étudié par Braconnot et Pelouze; la découverte de ses propriétés explosives est due à Schœnbein.

Depuis cette époque première, sa constitution et ses propriétés ont été l'objet de nombreux travaux.

Tout récemment, M. Abel, qui a fait connaître le *coton-poudre comprimé*, a précisé les conditions de son emploi, et M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation du coton-poudre.

MM. Sarrau et Vieille ont ensuite déterminé la chaleur dégagée par l'explosion, en même temps que le volume et la nature des gaz produits, etc.

Il faut distinguer, dans le coton-poudre, trois composés différents, que l'on a confondus à l'origine. Dans la formule $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$ de la cellulose, si nous admettons, avec la plupart des auteurs, que la valeur de *n* soit égale à quatre, on aura pour les trois dérivés nitriques les noms et les formules suivantes :

**Celluloside hexanitrique** $C^{48}H^{28}O^{28}(AzHO^6)^6$;
**Celluloside octonitrique** $C^{48}H^{24}O^{24}(AzHO^6)^8$;
**Celluloside décanitrique** $C^{40}H^{20}O^{20}(AzHO^6)^{10}$.

D'après M. Béchamp, les dérivés nitriques de la cellulose, soumis à l'action des agents réducteurs tels que le protochlorure de fer, le sulfhydrate d'ammoniaque, etc., régénèrent la cellulose.

M. Blondeau a contesté cette régénération de la cellulose : il admet que, dans ces cas, on retrouve non pas la cellulose elle-même, mais une modification de ce principe auquel il a donné le nom de *fulminose*.

**Celluloside décanitrique.** — C'est le composé principal, ou du moins celui qui répond le mieux à la désignation de *coton-poudre.*

*Préparation.* — On le prépare en plongeant le coton cardé dans un mélange de trois volumes d'acide sulfurique et de un volume d'acide nitrique fumant. Au bout de dix minutes de contact, on essore, on lave à grande eau et on sèche le produit.

*Propriétés.* — La cellulose décanitrique conserve à peu près l'aspect du coton. Toutefois elle est un peu plus rude au toucher. Elle est insoluble dans tous les dissolvants, même dans l'alcool, l'éther et dans le réactif de Schweitzer.

La formation de ce composé, en présence de l'acide monohydraté, et en tenant compte de la production d'eau, dégage + 114 calories pour 1094 grammes de coton-poudre produit. (M. Berthelot.)

C'est un composé doué de propriétés explosives extrêmement marquées. Il s'en-

flamme par le choc, par le contact d'un corps chaud, ou quand on élève sa température à 120°.

Il brûle instantanément, sans laisser de résidu, en dégageant beaucoup de gaz (azote, vapeur d'eau, oxyde de carbone, acide carbonique, etc.).

Telle est la propriété qui a porté Schœnbein à proposer la cellulose nitrée pour remplacer la poudre de guerre.

Mais bientôt on a reconnu que le coton-poudre, par sa brusque détonation, possède des propriétés brisantes qui détériorent rapidement les armes. D'autre part, le coton-poudre est sujet à des décompositions spontanées qui ont causé des accidents terribles.

Néanmoins, depuis que, par la compression, on l'a réduit à un petit volume (*coton-poudre comprimé*), il a repris faveur, et on utilise son pouvoir explosif énorme, principalement dans les travaux de mines, ou lorsqu'il s'agit, en particulier, d'agir sous l'eau et sans bourrage.

Le coton-poudre, chauffé avec de la potasse, brunit et se dissout en partie. Il y a saponification, au moins en partie, et formation de nitrates alcalins.

**Celluloside octonitrique.** — Ce composé, découvert par M. L. Maynard, constitue la majeure partie du produit qui sert à préparer le collodion, de même que la cellulose décanitrique représente le composé explosif par excellence.

*Préparation.* — La cellulose nitrique pour collodion se prépare au moyen d'un mélange de 1000 grammes d'acide sulfurique concentré et 500 d'acide nitrique ($D = 1,367$) dans lequel on immerge par petites portions 55 grammes de coton cardé.

Après un contact d'un jour ou d'un jour et demi, on exprime le coton, on le lave à grande eau et on fait sécher.

*Propriétés.* — Cette cellulose octonitrique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther séparément, se dissout facilement dans un mélange de trois parties d'éther pour une d'alcool.

La solution ainsi obtenue porte le nom de *collodion.*

C'est un liquide légèrement visqueux, qui a reçu de nombreuses applications.

Pendant longtemps il a servi presque exclusivement en photographie à la préparation des plaques sensibilisées.

La thérapeutique l'emploie pour les pansements, principalement à l'état de *collodion élastique* obtenu par addition d'huile de ricin, ou de glycérine, au collodion ordinaire.

Enfin on a appliqué son insolubilité dans l'eau, combinée à sa solubilité dans le mélange éthéro-alcoolique, à la préparation et à la purification de matières incristallisables solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool (Diastases, etc.). Dans ce cas on ajoute du collodion à la solution aqueuse de la substance contenant déjà assez d'alcool pour commencer à précipiter par ce liquide. On agite rapidement pour diviser le coton-poudre dans toute la masse. Il se précipite en flocons très ténus qui se déposent, entraînant la matière en question. On lave à l'alcool, et on redissout le coton-poudre dans un mélange d'éther et d'alcool qui ne touche pas à la sub-

stance, le plus ordinairement amorphe, que l'on isole ainsi de la majeure partie des impuretés.

Une cellulose nitrique spéciale, soluble dans l'alcool, et désignée pour cette raison sous le nom d'*alcolène*, a été décrite par M. Sutton, qui la prépare en plongeant le coton, à la température de 80°, dans un mélange d'acide sulfurique monohydraté, 115 parties, et acide nitrique (D = 1,40), 93 parties. Au bout de cinq minutes on lave à grande eau.

V

# POLYSACCHARIDES D'ORDRE ÉLEVÉ

$(C^{12}H^{10}O^{10})^n$

Au-dessus de la cellulose, par ordre de complication moléculaire, on trouve des principes analogues, mais insolubles dans le réactif de Schweitzer.

Leur résistance à l'action des divers réactifs est assez variable.

Ces composés présentent en physiologie végétale une importance de premier ordre, puisqu'ils constituent la majeure partie des tissus végétaux.

Tels sont :

Le *ligneux*, la *vasculose* de M. Fremy et divers composés analogues, étudiés par le savant, dont on trouvera la description complète à l'Art. COMPOSITION CHIMIQUE DU SQUELETTE DES VÉGÉTAUX. Tome IX de cette Encyclopédie.

L'article en question étant rédigé par l'auteur de la découverte, nous ne saurions mieux faire que d'y renvoyer le lecteur, qui y trouvera les renseignements les plus récents avec tous les développements nécessaires, ainsi que ce qui a trait à certains principes tels que les *matières pectiques*, dont on n'a pu parler ici qu'en abrégé.

§ 1

## Tunicine

Syn. : *Cellulose animale.*

Cette matière, découverte par M. Schmidt, a été surtout étudiée par M. Berthelot.

On l'extrait des enveloppes des mollusques tuniciers.

Elle est souvent associée, chez les articulés, à la *chitine*, dont nous parlerons tout à l'heure.

**Préparation.** — On prépare la tunicine en faisant bouillir le manteau des tuniciers avec de l'acide chlorhydrique, d'abord faible, puis de plus en plus fort. On lave, on fait bouillir avec de la potasse. On lave derechef, et on dessèche le produit

**Propriétés.** — C'est une masse blanche qui conserve encore l'aspect général des organes qui ont servi à la préparation.

L'iode la colore en jaune, mais, si l'on commence par un traitement à l'acide sulfurique, l'iode donne une coloration bleue.

**Réactions.** — La tunicine résiste au réactif de Schweitzer, et même à la potasse fondante aux environs de 220°. Dans ces conditions la cellulose s'attaque rapidement. De même, l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu ne la modifie pas; elle elle n'est pas carbonisée par le fluorure de bore, qui détruit si promptement la cellulose du papier et le ligneux.

Toutefois on peut l'attaquer en la broyant avec l'acide sulfurique concentré. Elle s'y dissout sensiblement, et si l'on vient à verser le liquide goutte à goutte dans de l'eau, puis qu'on fasse bouillir, la tunicine finit par se changer en un glucose fermentescible.

§ II

### Chitine.

Elle est très répandue dans le squelette extérieur des articulés. (Odier.)

**Préparation.** — On l'isole par des traitements répétés au moyen des acides et des alcalis bouillants. Elle peut être considérée comme de la tunicine combinée à une matière albuminoïde, car elle contient toujours de l'azote.

**Réactions.** — Traitée par l'acide sulfurique concentré, comme on vient de l'indiquer pour la tunicine, elle fournit, comme cette dernière, une certaine quantité de glucose. (Voy. p. 372.)

Quand on fait bouillir la chitine avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme, d'après M. G. Ledderhose, en chlorhydrate de glucosamine. La réaction est facilitée par addition d'étain.

VI

## PRINCIPES ULMIQUES ET CHARBONNEUX.

C'est un chapitre qui se rattache à l'histoire des hydrates de carbone, auxquels les principes ulmiques sont unis par des relations étroites de dérivation.

Plusieurs molécules d'hydrates de carbone, s'unissant avec élimination d'eau, donnent naissance, en effet, aux différents composés ulmiques ou charbonneux que nous allons maintenant passer rapidement en revue. Nous citerons parmi les plus importants :

L'ensemble des principes immédiats qui constituent les engrais naturels;

Le terreau;

Les tourbes ;
Les lignites ;
La houille et l'anthracite ;
Et parmi les produits artificiels, le charbon de bois.

## § I

## Dérivés ulmiques des sucres.

Commençant par les dérivés des sucres, nous dirons que ces alcools polyatomiques fournissent des dérivés ulmiques par condensation et déshydratation, sous l'influence séparée ou simultanée de la chaleur, des acides et des alcalis.

1. — **Chaleur.** C'est un fait bien connu que les sucres commencent par former un mélange de produits désignés sous le nom de *caramel*.

Ce sont d'abord des substances aromatiques et solubles dans l'eau, puis viennent des matières à molécules de plus en plus condensées, en même temps que la solubilité diminue et que la fonction acide s'accentue davantage.

On a de la sorte :

La *caramélane*, $C^{24}H^{18}O^{18}$, corps brun, soluble ;

La *caramélène*, $C^{72}H^{50}O^{50}$, noirâtre, peu soluble ;

La *caraméline*, $C^{96}H^{52}O^{52}$, presque noire et soluble ;

Finalement, des matières insolubles et charbonneuses (M. Gélis). L'acidité et la solubilité dans les alcalis augmente jusqu'à la transformation en charbons proprement dits.

Toutefois, ces corps pyrogénés présentent dans leur ensemble un caractère d'acidité moins prononcé que dans la série suivante, obtenue en présence des acides ou des alcalis.

2. — **Acides.** Les acides minéraux concentrés (sulfurique et même chlorhydrique) brunissent et noircissent les sucres, à la température ordinaire, quand le contact est suffisamment prolongé. Les dérivés ainsi formés, de même que ceux qui résultent de l'action des alcalis, ont été étudiés principalement par M. Péligot.

Le sucre de canne donne à la température ordinaire un composé acide, incolore, incristallisable.

L'*acide glucique*, $C^{24}H^{18}O^{18}$ ; il est tribasique. Il se change, à l'ébullition, en :

*Acide apoglucique*, $C^{48}H^{26}O^{26}$, soluble dans l'eau, mais déjà facilement altérable et coloré en brun.

Ultérieurement, il fournit des composés bruns, ou même noirâtres, presque insolubles dans l'eau, bien que doués encore de propriétés acides, et susceptibles de se dissoudre dans les alcalis.

L'*acide ulmique*, $C^{96}H^{34}O^{34}$, est dans ce cas.

Enfin l'*ulmine*, $C^{96}H^{28}O^{28}$, et les composés voisins sont insolubles et sensiblement neutres.

3. — **Alcalis.** Nous avons vu que les glucoses sont attaqués par les alcalis à la température ordinaire, tandis que, pour les saccharoses, il faut attendre l'ébullition. Les corps qui prennent naissance sont analogues aux précédents.

Avec le glucose, c'est l'acide glucique (ou un isomère) et divers acides bruns peu étudiés jusqu'à présent. Au contact de l'air, il y a absorption d'oxygène, et l'oxydation finit par scinder la molécule en divers composés moins riches en carbone, parmi lesquels figurent toujours, vers + 160°, les acides carbonique et oxalique.

L'amidon, le ligneux, etc., donnent des résultats analogues, et nous rappelons à cet égard la fabrication industrielle de l'acide oxalique, basée sur l'action des alcalis sur la sciure de bois.

On retrouve dans la nature les analogues des composés ci-dessus, obtenus dans le laboratoire. On a constaté la production naturelle d'acides bruns dans la tourbe, les lignites, et dans la végétation telle qu'elle se rencontre au fond des marécages.

Klaproth a rapporté un cas de formation d'acide ulmique dans une production pathologique rencontrée sur un orme.

La terre végétale, le terreau contiennent des composés semblables, etc.

Comme réactions générales, applicables à l'ensemble des composés ulmiques, nous citerons, en dehors de la formation de l'acide oxalique en présence de l'hydrate de soude ou de potasse, l réduction à + 280° par l'acide iodhydrique.

On résout ainsi les divers composés ulmiques en carbures forméniques, parmi lesquels domine l'*hydrure de duodécylène*, $C^{24}H^{26}$. (M. Berthelot.)

## § II

## Dérivés ulmiques des matières organiques autres que les sucres.

Quoique moins bien connus que ceux qui proviennent du sucre, leur existence ne saurait être révoquée en doute, et l'on est conduit à admettre un groupe nombreux de substances du même ordre, parmi lesquelles ont rencontre aussi des composés azotés et sulfurés.

Le mécanisme qui préside à leur formation est comparable à celui dont il a été question à propos des dérivés des principes sucrés.

## § III

### Charbons.

En suivant progressivement les condensations dans les composés ulmiques, on arrive aux principes charbonneux et aux charbons proprement dits. Les lignites, les houilles, l'anthracite nous offrent à cet égard des types bien connus.

Les caractères généraux de ces substances se rapprochent de ceux que nous avons signalés pour les composés ulmiques.

La fonction acide est plus ou moins obscure, elle se manifeste néanmoins par la fixation des alcalis qui forment des combinaisons insolubles, et assez stables pour ne pouvoir être ultérieurement séparées que par la combustion totale.

L'acide nitrique, à l'ébullition, oxyde lentement ces divers principes en formant des corps nitrés, d'aspect résineux, qu'on a souvent désignés sous le nom de *tannins artificiels*.

Enfin, l'acide iodhydrique, à + 280°, attaque les composés charbonneux et les transforme à la longue en un mélange de carbures forméniques analogue aux huiles de pétrole, les termes les plus abondants étant l'*hydrure de duodécylène*, $C^{24}H^{26}$, et l'*hydrure d'hexylène*, $C^{12}H^{14}$. (M. Berthelot.)

## § IV

### Carbones purs.

Les charbons naturels ou artificiels retiennent toujours de l'hydrogène, que la chaleur ne parvient pas à éliminer, même à la température du rouge blanc.

Pour obtenir les carbones purs, il faut recourir à l'intervention du chlore, au rouge vif. On arrive ainsi à des variétés de carbone pur qui diffèrent suivant la substance initiale, la polymérisation qu'elle a subie, les traitements par lesquels elle a passé.

Ces produits représentent divers polymères du véritable élément carbone tel qu'il paraît exister dans l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, etc. (M. Berthelot).

Ces carbones purs, d'ailleurs, sous l'influence combinée de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, peuvent donner naissance à des produits d'oxydation voisins des composés humoïdes, montrant ainsi qu'ils conservent dans leur texture et leur constitution quelque chose de leur point de départ.

Il est bien entendu que ces composés humoïdes, réduits par l'acide iodhydrique, repassent intégralement à l'état de carbures forméniques. (M. Berthelot).

## BIBLIOGRAPHIE


Barth et Hlasiwetz. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXII, p. 110.
Béchamp. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVIII, p. 458.
Bechamp. — *Comptes Rendus*, t. LVIII, p. 1011, et t. LI, p. 256.
Béchamp. — *Soc. pour l'avancement des sciences*, session de 1877.
Berthelot. — *Comptes Rendus*, t. XLVII, p. 227.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LX, p. 93.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. L, p. 365.
Berthelot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XII, p. 437.
Berthelot. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 490.
Berzelius. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XCV, p. 78.
Blondeau. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. CLXVIII, p. 462.
Biot. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XI, p. 100.
Biot et Persoz. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LII, p. 72.
Bonnet. — *Comptes Rendus*, t. XLV, p. 139 et 573.
Bouchardat. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIV, p. 61.
Bouchardat. — *Comptes Rendus*, t. XXV, p. 274.
Boudonneau. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 51 et 150, et t. XXII, p. 99.
J. Boussingault. — *Matière sucrée des pétales* (5), t. XI, p. 130.
Braconnot. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LII, p. 290.
Brucke. — *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. X, p. 500.
Calvert. — *Bull. Soc. méd. de Mulhouse*, t. XXIX, p. 208.
Carter. — *Rép. de Ch. pure*, t. II, p. 475.
Caventou. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXI, p. 337.
Claesson. — *Jour für prakt. Chem.* (2), t. XXI, p. 277.
Claude Bernard. — *Comptes Rendus*, t. XLI, p. 461, et t. XLIV, p. 518 et 1325.
Claude Bernard. — *Comptes Rendus*, t. XLVIII, p. 77, 763 et 884.
Crookwitt. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLV, p. 184.
Cuisinier. — *Moniteur scient. Quesneville*, 1882, p. 520.
Delffs. — *Rép. de Ch. pure*, t. II, p. 304.
Descloizeaux. — *Comptes Rendus*.
Dieck et Tollens. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXCVIII, p. 228.
Dubrunfaut. — *Comptes Rendus*, t. XLVII, p. 803.
Etti. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1881, p. 1826.
Ferrouillat et Savigny. — *Comptes Rendus*, t. LXVIII, p. 1571, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 209 (1869).
A. Fitz. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1873, p. 56.
Fremy. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIX, p. 5.
Fremy. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIX, p. 6.
Fremy. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XXIV, p. 1.
Fremy. — *Comptes Rendus*, t. XLVIII, p. 202.
Freidank. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XX, p. 197.
Fudakowsky. — *Deuts. Chem. Ges.*, t. XI, p. 1074.
Gautier de Claubry. — *Ann. de Chimie*, t. XCIV, p. 200.
Gay-Lussac et Thenard. — *Recherches physico-chimiques*.
Gelis. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LII, p. 388.
Gottlieb. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXV, p. 51.
Graham. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXV, p. 187.
Guérin. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIX, p. 248.
Guérin-Varry. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LX, p. 68.
Guérin-Varry. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVI, p. 225.
Guérin-Varry. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVII, p. 108 et t. LXI, p. 66.

Guibourt. — *J. de Chim. méd.*, t. V, p. 9.
Guichard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1863, p. 115 et 278.
Haberman. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1872, p. 167.
Husson. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1872, p. 830.
Jacquelain. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. VIII, p. 225.
Karsten. — *Rép. de Ch. pure*, t. I, p. 237.
Kékulé. — *Chem. Centralblatt*, 1858, p. 300.
Kiliani. — *Deuts. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2623.
Kiliani. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCV, p. 145.
Kiliani. — *Deuts. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2625.
Kiliani. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1881, p. 2304.
Knopp. — *Comptes Rendus*, t. XXIII, p. 808.
Kuehnmann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIV, p. 151.
G. Ledderhose. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1876, p. 1200.
Lescœur et Morelle. — *Comptes Rendus*, 1878.
Liebig. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVIII, p. 250.
Von Lippmann. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1881, p. 1509.
Maly. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1874, p. 1569.
Melsens. — *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 35.
De Mering. — *Plüger's Arch.*, t. XIV, p. 274.
Mulder. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXVIII, p. 278.
Mulder. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XVI, p. 244.
Munt et Aubin. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. X, p. 553.
Muntz. — *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 453.
Musculus et Gruber. — *Comptes Rendus*, t. LXX, p. 857.
Musculus et Gruber. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XIX, p. 574.
Musculus et Meyer. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 369.
Neubauer. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXII, p. 193.
Parnell. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIX, p. 213.
Pasteur. — *Études sur le vin.*
Pavy. — *Philos. Magaz.* (4), t. XVII, p. 142.
Payen. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LV, p. 225, et t. LXV, p. 225.
Payen. — *Nouv. Ann. des Sc. nat. bot.*, t. X, p. 201.
Payen. — *Comptes Rendus*, t. XLVIII, p. 210,
Payen. — *Nouv. Ann. des Sc. nat. bot.*, t. X, p. 65.
Payen. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXVI, p. 102.
Payen et Persoz. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVI, p. 337.
Pellet. — *Comptes Rendus*, t. XCI, p. 308.
Péligot. — *Comptes Rendus*.
Péligot. — *Comptes Rendus*, t. XC, p. 1141.
Pelouze. — *Comptes Rendus*, t. XLVIII, p. 210.
Pelouze. — *Comptes Rendus*, t. VII, p. 713, et t. XXIII, p. 890.
Personne. — *Comptes Rendus*, t. LXI, p. 993.
Poitevin. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXII, p. 199.
O. Popp. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI, p. 181.
Poumarède et Figuier. — *Comptes Rendus*, t. XXIII, p. 918.
Raspail. — *Nouv. Syst. de Chim. org.*, 1833.
Reichardt. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1875, p. 807.
Reiche. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 268.
Rouget. — *Comptes Rendus*, t. XLVIII, p. 792.
Roussin. — *Journ. de Pharm.*
Sanson. — *Comptes Rendus*, t. XLIV, p. 1159, et XLV, p. 343
De Saussure. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. IX, p. 385.
Scheibler. — *Zeitsch. für Chem.*, 1871, p. 334.
Scheibler. — *Deuts. Chem. Ges.*, 1873, p. 612.
Schiff. — *Comptes Rendus*, t. XLVIII, p. 880.
Schlossberg. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. CVII, p. 23.
Schlossberger. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 23.
Schœnbein. — *Comptes Rendus*, 1846.
Schutzenberger. — *Comptes Rendus*, t. LXI, p. 485.
Schutzenberger. — *Comptes Rendus*, t. LXI, p. 485.
Schutzenberger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1865, p. 16.
Schutzenberger. — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 113.

SCHWARTZ. — *Bull. Soc. méd. de Mulhouse*, t. XXVIII, p. 375.
SCHWEITZER. — *Dingler's polytechnic. Journ.*, t. CXLVI, p. 361.
SIMONIN. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. L, p. 319.
O. SULLIVAN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXII, p. 498.
THIRAUT. — *Journ. de Pharm.* (3), t. XXV, p. 205.
TROMMER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. L, p. 360.
VAUQUELIN. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, p. 178 et t. LXXX, p. 314.
VAUQUELIN. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIV, p. 312.
VILLIERS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XII, p. 433.
WOSKRESENSKY. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXVI.

# TROISIÈME PARTIE

## PHÉNOLS

La classe des phénols a été instituée par M. Berthelot, en 1860.

A cette époque l'acide phénique seul était à peu près connu ; on le désignait sous le nom d'acide carbolique.

M. Berthelot, ayant étudié l'éthérification de l'acide phénique et de l'acide thymique, fut conduit à des résultats tellement différents de ceux qu'il avait observés avec les alcools ordinaires, qu'il constitua en un groupe spécial l'acide phénique, ou *phénol*, ainsi que les corps analogues, intermédiaires entre les acides et les alcools, pour lesquels il proposa la dénomination générique de *phénols*. Et, comme on sait, la presque totalité des chimistes a adopté cette nouvelle classe de corps, dont le nombre s'est accru depuis de la manière la plus remarquable.

Nous diviserons les phénols d'après leur atomicité unique ou multiple.

Nous aurons donc :

Livre I. Phénols monoatomiques.

Livre II. Phénols polyatomiques.

# LIVRE I

## PHÉNOLS MONOATOMIQUES

---

# CHAPITRE I

## PHÉNOL

Formule { Équiv. : $C^{12}H^6O^2$ ou $C^{12}H^4(H^2O^2)$.
Formule { Atom. : $C^6H^5.OH$.

Syn. : *Acide carbolique, — Acide phénique, — Alcool phénylique, — Hydrate de phényle.*

## HISTORIQUE

Le phénol a été isolé en premier lieu par Runge, qui l'a retiré du goudron de houille. Il était encore impur et fut primitivement désigné sous le nom d'*acide carbolique*. Mais peu de temps après ce corps devint l'objet, de la part de Laurent, d'une étude des plus remarquables, qui fit connaître les propriétés du corps pur, sa préparation en grand, en même temps qu'un grand nombre de ses dérivés.

Le nom définitif, *acide phénique*, ou hydrate de phényle (de φαίνω, j'éclaire), est de Laurent, qui l'avait choisi pour rappeler l'origine du nouveau corps, extrait des résidus du gaz d'éclairage.

Depuis cette époque, l'acide phénique a été l'objet d'une multitude de travaux importants.

Type d'une classe de corps distincte des autres alcools, le phénol a bientôt été entouré d'un grand nombre de corps, dont la fonction alcoolique est semblable.

Quant au phénol lui-même, il présente à l'égard de la benzine à peu près les mêmes relations que celles qui unissent l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$ avec le formène $C^2H^4$.

## FORMATION PAR SYNTHÈSE

1° La première synthèse méthodique du phénol est due à M. Church, qui a traité par la potasse en solution alcoolique le chlorure de benzine, $C^{12}H^6Cl^2$, obtenu en faisant agir sur la benzine un mélange d'acide chlorhydrique et de bichromate de potasse :

$$\underbrace{C^{12}H^6Cl^2}_{\text{Chlorure de benzine.}} + 2(KHO^2) = \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + 2KCl + H^2O^2$$

2° Un procédé susceptible d'être étendu à un grand nombre de phénols est celui qui prend pour point de départ les sels alcalins des acides sulfo-conjugués. Ce mode curieux de synthèse du phénol a été découvert presque simultanément par MM. Wurtz, Dusart et Kékulé.

Il consiste à soumettre le benzino-sulfate de potasse à l'action de la potasse fondante, vers 250° ou 300°. Il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du phénol :

$$\underbrace{2(C^{12}H^5KS^2O^6}_{\text{Benzino-sulfate de potasse.}} + 4(KHO^2) = \underbrace{2(C^{12}H^5KO^2)}_{\text{Phénol potassé.}} + \underbrace{S^2K^2O^8}_{\text{Sulfate.}} + \underbrace{S^2K^2O^6}_{\text{Sulfite.}} + H^2 + H^2O^2.$$

La formation simultanée du sulfate et du sulfite est à noter, de même que la production d'hydrogène. — On reprend par l'eau, on sursature par l'acide chlorhydrique et, en agitant avec de l'éther, on dissout le phénol.

3° Il est encore possible de transformer la benzine en benzine bromée, $C^{12}H^5Br$,

que l'on traite par le sodium dans un courant d'acide carbonique, ce qui donne du benzoate de soude.

L'acide benzoïque ainsi produit, peut être changé en dérivés chlorés $C^{14}H^5ClO^4$, lesquels, à leur tour, sont amenés à l'état d'acides oxybenzoïques isomères $C^{14}H^6O^6$.

Or, il résulte des expériences de Gerhardt et de M. Rosenthal que les acides oxybenzoïques, chauffés en présence des alcalis, fournissent du phénol conformément à l'équation suivante :

$$C^{14}H^6O^6 = C^{12}H^6O^2 + C^2O^4.$$

Cette méthode conduit donc à la synthèse du phénol, mais, ainsi qu'on le voit, c'est par une voie détournée.

4° On en peut dire autant de la méthode synthétique de M. Griess, qui part de l'aniline, laquelle se dérive avec facilité de la benzine.

Cette aniline, combinée à l'acide azotique, est soumise à l'action de l'acide nitreux, ce qui donne le *nitrate de diazobenzol* $C^{12}H^4Az^2,AzHO^6$. Or il suffit de faire bouillir ce corps avec de l'eau pour qu'il se décompose en azote, acide nitrique et phénol :

$$C^{12}H^4Az^2,AzHO^6 + H^2O^2 = C^{12}H^6O^2 + Az^2 + AzHO^6.$$

5° On peut également effectuer la synthèse du phénol en combinant d'abord l'acétylène avec l'acide sulfurique fumant, saturant le produit par la potasse et décomposant l'acétyléno-sulfate formé par la potasse fondante (M. Berthelot).

Dans les mêmes conditions, l'iséthionate de potasse donne également naissance à une petite quantité de phénol.

6° Enfin M. Berthelot a constaté aussi que, quand on soumet à l'action de la chaleur rouge un mélange de vapeur d'eau et de benzine, il se forme un peu de phénol, surtout en présence des alcalis.

7° On peut encore rappeler la production du phénol, quand on déshydrate la glycérine, notamment au moyen du chlorure de calcium (MM. Linnemann et Zotta). Etc.

## FORMATION PAR ANALYSE

Le phénol se produit, par voie d'analyse, dans des circonstances très nombreuses, ainsi que le montrent surabondamment les produits naturels variés dans lesquels il a été rencontré.

La décomposition pyrogénée de presque toutes les substances naturelles fournit du phénol, ou des dérivés de ce produit.

Nous citerons la distillation sèche du bois, de la houille, du benjoin, qui donnent le phénol en nature. Il en est de même de l'action de la chaleur rouge sur les vapeurs de composés contenant à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène tels que l'alcool, l'acide acétique, ou bien quand on chauffe, en présence de la chaux ou de la baryte, les acides oxybenzoïques.

Il y a encore production de phénol quand on déshydrate certains alcools polyatomiques ; on a également signalé la formation du phénol dans l'économie, etc.

## ÉTAT NATUREL

Le phénol a été rencontré dans un grand nombre de produits naturels. Le castoréum paraît lui devoir une partie de son odeur.

On l'a trouvé dans l'urine des herbivores, et aussi dans l'urine de l'homme, quoique en proportion plus faible.

Le fumier en contient, et il s'en trouve en quantité notable dans les produits de la putréfaction des matières albuminoïdes.

## PRÉPARATION

C'est une opération devenue aujourd'hui industrielle, et l'extraction en grand du phénol se pratique sur les goudrons de houille, en se basant, en somme, sur les indications de Runge et de Laurent.

On sait que, dans la fabrication du gaz, les produits volatils se séparent nettement en trois portions :

1° Une partie gazeuse qui est le produit principal ;

2° Une solution aqueuse contenant principalement des sels ammoniacaux ;

3° Un liquide noir, épais, insoluble dans l'eau, qui est le *goudron de houille*. C'est ce dernier qui contient le phénol.

100 kilogrammes de houille fournissent de 6 à 7 kilogrammes de goudron. C'est là que commence la véritable opération.

Le goudron, en effet, est un assemblage des plus complexes, et son traitement industriel constitue un spécimen des plus intéressants d'analyse organique immédiate.

On soumet le goudron à la distillation fractionnée, et, quand on a en vue la séparation du phénol, on met à part les produits volatils entre 150° et 220°. Ce sont les *huiles moyennes brutes*, auxquelles viennent se joindre les produits de volatilité analogue, provenant de la rectification des huiles brutes *lourdes* ou *légères*.

On rectifie à leur tour les huiles moyennes, où s'est concentré le phénol, et l'on chauffe ensuite dans des chaudières, en agitant la masse avec une lessive alcaline concentrée, ou bien avec un lait de chaux. On laisse refroidir.

Par le repos se forme un magma cristallin qui est formé, pour la plus grande partie, par les combinaisons sodiques du phénol et des homologues du phénol.

On sépare d'abord la naphtaline et les carbures d'hydrogène en dissolvant à chaud le produit cristallisé dans cinq à six volumes d'eau, et agitant fortement, puis laissant déposer.

La masse se divise en deux parties dont l'une est formée par la solution claire des phénates alcalins. On la soutire pour la séparer des carbures, on la décompose par l'acide sulfurique (ou par l'acide chlorhydrique), qui déplace les phénols

et, par le repos, ces derniers viennent surnager, sous forme d'un liquide que l'on isole mécaniquement.

Ce phénol brut, après lavage à l'eau, est distillé dans de grandes cornues en fonte. On recueille ce qui passe de 185° à 195°. Le produit est encore impur. On le fait cristalliser en le refroidissant dans des récipients métalliques ; on décante le liquide et l'on exprime les cristaux, formés désormais presque uniquement de phénol. C'est le produit commercial. Il retient encore des traces de phénols supérieurs, et notamment de crésylol solide, ce qui lui donne la propriété de rougir à la longue, quand il est exposé à la lumière.

Pour le purifier d'une manière plus complète, il faut recourir à une série de distillations fractionnées, dirigées de manière à séparer le crésylol, qui bout vers 203 degrés. On a conseillé dans le même but d'ajouter, au phénol à peu près pur, environ 5 pour 100 d'eau, et de le faire cristalliser, en réitérant ce traitement à plusieurs reprises (M. Alexeieff).

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le phénol cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles vers + 42°.

Le point d'ébullition est + 182°.

Densité à + 18° : 1,063 ; à + 46° : 1,0561 ; à + 100° elle est de 1,00116.

L'odeur est caractéristique, la saveur brûlante.

Il tache le papier, mais la tache n'est pas persistante.

Il coagule l'albumine, attaque et blanchit la peau.

C'est un toxique, et, quant à ses propriétés antiseptiques, elles sont devenues légendaires à tel point, qu'à cet égard, on en arrive on pourrait presque dire à l'abus.

Incolore quand il est pur, il rougit à la lumière, à cause de la présence de traces d'impuretés qui suffisent toutefois à abaisser notablement son point de fusion.

Une très petite quantité d'eau le liquéfie, et une proportion plus grande fournit un hydrate cristallisé (M. Calvert) :

$$C^{12}H^{6}O^{2}.HO.$$

Néanmoins il est peu soluble dans l'eau, qui en dissout 5 pour 100 à + 12° ; 7,33 à + 58°, tandis qu'à + 84° les deux liquides se mélangent en toutes proportions (M. Alexeieff).

Inversement, la solubilité de l'eau dans le phénol est plus grande que celle du phénol dans l'eau.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

## RÉACTIONS

Le phénol est sans action sur le tournesol et n'attaque les carbonates qu'à l'ébullition, mais alors il finit, à la longue, par déplacer la totalité de l'acide carbonique (M. Baumann).

L'électrolyse, en solution alcaline, change le phénol en divers produits bruns, mal définis (M. Goppelsröder).

Un copeau de sapin trempé dans une solution aqueuse de phénol, puis dans l'acide chlorhydrique étendu, et enfin exposé au soleil, se colore en bleu.

D'après M. Tiemann, cette réaction est due à la présence, dans le sapin, de la coniférine qui donne isolément, la même coloration, avec une intensité beaucoup plus marqué encore.

M. Tommasi conseille, pour mieux réussir, d'ajouter à l'acide chlorhydrique une trace de chlorate de potasse.

Les solutions aqueuses de phénol sont colorées en violet par le perchlorure de fer. Cette réaction est sensible au $\frac{1}{2000}$ environ (M. Leube, M. Pollacci).

L'eau de brome donne un précipité blanc jaunâtre, encore sensible dans une liqueur au $\frac{1}{15500}$.

On trouvera plus loin le procédé de dosage basé sur l'emploi de ce réactif.

L'acide nitrique produit une coloration brune.

L'acide sulfurique et le bichromate, un précipité brun.

Enfin MM. Kingzett et Hake ont constaté que le phénol donne, avec le sucre et l'acide sulfurique, la réaction indiquée par M. Pettenhofer pour caractériser les acides biliaires.

En présence de l'acide sulfurique et des aldéhydes (essence d'amandes amères, aldéhyde ordinaire, etc.), le phénol donne naissance à différents produits condensés, d'aspect plus ou moins résineux, dont on peut extraire diverses matières colorantes (M. Baeyer).

L'aldéhyde, au besoin, peut être remplacé par des composés plus ou moins voisins, tels que la glycérine, l'acide oxalique, l'acide phtalique, l'anhydride acétique, etc. (MM. Schrœder, Liebermann, Weselsky, Reichl, etc.)

Le chloroforme, en présence des alcalis, donne avec le phénol des composés rouges ou bruns, qui se rapprochent de l'acide rosolique. Le chloroforme peut être remplacé par le tétrachlorure de carbone, ou par l'oxychlorure de carbone, ou même par le carbonate d'ammoniaque, en un mot, par des corps susceptibles de fournir de l'acide carbonique. (MM. Reimer, Tiemann, Hasse, etc.)

Le phénol contracte des combinaisons moléculaires cristallisées avec l'anhydride sulfureux (M. Höltzer), et même avec l'anhydride carbonique (M. Klepl). (Voir plus loin.)

Le phénol chauffé avec les alcools de la série grasse (tels que l'alcool isobutylique, l'alcool isoamylique) donne naissance aux homologues du phénol : *isobutylphénol*, *isoamylphénol* avec séparation de vapeur d'eau (M. Liebmann).

**Hydrogène.** — Chauffé à + 280°, avec 20 parties d'acide iodhydrique, le phénol régénère la benzine :

$$C^{12}H^6O^2 + 2(HI) = C^{12}H^6 + H^2O^2 + I^2.$$

**Oxygène.** — Le phénol s'oxyde, même à l'air et à la température ambiante; il paraît alors se former de la *phénoquinone*, $C^{36}H^{14}O^8$, fusible à + 71° (M. Wichelhaus). Le même composé se produit en quantité plus grande au moyen de l'acide chromique et de divers oxydants.

Cette formation rappelle la production de l'acétal aux dépens de l'alcool.

Les oxydants énergiques résolvent le phénol en acide oxalique, carbonique et formique (M. Tiemann).

En présence de l'ammoniaque, l'oxydation au moyen de l'air donne naissance à la phénocyanine (M. Phipson).

L'oxyde de plomb à chaud fournit de l'*oxyde de diphénylène* (MM. Graebe, Behr et Van Dorp).

La potasse fondante oxyde le phénol. Il y a perte d'hydrogène et formation de deux *diphénols* isomères :

$$C^{24}H^{10}O^{4}.$$

(MM. Barth et Schreder.)

En même temps il se produit des traces d'acides salicylique et oxybenzoïque.

Avec la soude il se produit en outre une notable quantité de *phloroglucine.*

L'action des agents oxydants peut s'accompagner de formations d'un ordre un peu plus complexe. De là divers produits : c'est ainsi que l'hypochlorite de chaux colore en bleu le phénol additionné d'ammoniaque (M. Berthelot), circonstance qui avait d'abord fait admettre la formation de l'aniline aux dépens du phénol et de l'ammoniaque.

Si l'on fait agir sur le phénol un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, on obtient un composé très stable le *quinon perchloré*, $C^{12}Cl^{4}O^{4}$, qui se retrouve dans toutes les réactions analogues, effectuées sur les phénols en général, ou sur les corps capables de fournir par décomposition du phénol ordinaire (M. Hofmann). Le chlorure de nitrosyle donne du quinon, en même temps que différents dérivés chlorosubstitués du quinon (M. Tilden).

**Chlore. — Brome. — Iode.** — Le résultat de l'action de ces différents corps haloïdes se traduit par la formation de nombreux dérivés de substitution dont nous parlerons plus loin.

Envisageant cette action au point de vue analytique, on peut dire que c'est à elle qu'on s'adresse pour caractériser et doser le phénol en solution aqueuse.

Dans ce cas, c'est habituellement du brome que l'on se sert, et divers procédés de dosage basés sur son emploi ont été proposés.

On peut se servir soit de l'eau de brome, soit de l'hypobromite de sodium.

M. Chandelon emploie une solution d'hypobromite contenant par litre 10 grammes de brome et 12 à 15 grammes de potasse.

50 centimètres cubes doivent précipiter 5 centigrammes de phénol.

Cela fait, on dilue la solution de phénol à examiner de manière qu'elle contienne à peu près une partie de ce produit pour deux ou trois cents parties d'eau, et on verse peu à peu dans 50 centimètres cubes d'hypobromite, jusqu'à ce que le papier amidoioduré cesse de bleuir par une goutte de liqueur.

A ce moment, la totalité du brome est passé à l'état de tribromophénol, et la quantité de phénol correspondante est de 5 centigrammes.

## MÉTAUX ET BASES.

Le phénol se combine aux bases avec assez de facilité pour avoir été envisagé à

l'origine comme un acide. Toutefois le phénol est sans action sur le tournesol et se dissout dans les carbonates alcalins sans effervescence.

D'autre part, le phénol ne se dissout pas dans le carbonate d'ammoniaque et les métaux alcalins peuvent déplacer l'hydrogène en formant des phénates cristallisés (Laurent) :

$$\underbrace{C^{12}H^{5}KO^{2}}_{\text{Phénol potassé.}} \qquad \underbrace{C^{12}H^{5}NaO^{2}}_{\text{Phénol sodé.}}$$

Ce qui rapprocherait des alcoolates.

L'action de la chaleur, qui transforme les phénates de potasse et de soude en *phénol dipotassé* (ou *disodé*), et phénol libre (M. Kolbe), fournit des résultats différents de ceux que fournissent les alcoolates :

$$2(C^{12}H^{5}NaO^{2}) = \underbrace{C^{12}H^{4}Na^{2}O^{2}}_{\text{Phénol disodé.}} + C^{12}H^{6}O^{2}.$$

Il en est de même de l'action de l'eau, qui ne décompose pas les phénates alcalins ainsi qu'elle fait des alcoolates.

Il y a donc en somme quelque chose de spécial, et qui correspond précisément à la fonction phénolique.

On peut aussi obtenir les phénates alcalins au moyen des alcalis libres (potasse, soude, baryte, etc.). Certains auteurs, parmi lesquels M. Crace-Calvert, ont considéré le produit comme un mélange où la potasse est interposée mécaniquement au milieu du phénol, et réciproquement.

Toutefois ce composé peut réagir sur l'éther iodhydrique pour faire la double décomposition de la même manière que le produit provenant de l'action du potassium lui-même sur le phénol.

Le dégagement thermique qui accompagne la formation des phénates est faible si on le compare à celui qui caractérise les acides énergiques, tandis que, rapproché de ce qui se passe dans la formation des alcoolates, il paraît considérable et voisin de celui des acides faibles, tels que les carbonates, les sulfhydrates, les arsénites, etc.

La chaleur dégagée dans la formation des phénates alcalins a été mesurée par M. Berthelot.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pour le phénate | | de potasse, le dégagement est de | | | $+ 7^{Cal},60$ |
| — | — | de soude, | — | — | $7^{Cal},40$ |
| — | — | de baryte, | — | — | $7^{Cal},5$ |
| — | — | de chaux, | — | — | $7^{Cal},4$ |

Les mêmes caractères thermiques se retrouvent à peu de chose près dans les dérivés monosubstitués du phénol.

La combinaison avec la soude dégage (M. Louguinine) :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pour le phénol | | monochloré (méta) | . . . | $7^{Cal},8$ |
| — | — | bichloré | . . . . . . . . | $9^{Cal},1$ |
| — | — | monosubré (ortho) | . . . | $9^{Cal},3$ |
| — | — | — (para) | . . . | $8^{Cal},9$ |

Avec l'acide picrique, l'acidité se prononce davantage, et la variation thermique

atteint 19 Cal (Berthelot). Dans ce cas, on se rapproche de ce que donne l'acide oxalique et des acides puissants.

**Phénate de potassium.** — Syn. : *Phénol potasse.*

Cristallise en lames micacées, transparentes, fusibles vers + 95°.

Soluble dans l'eau et dans l'alcool. Peu soluble dans l'éther anhydre (M. Romei).

**Phénate de sodium.** — Syn. : *Phénol sodé.*

Découvert par Laurent, comme le précédent.

**Phénate de baryum.** — Croûtes cristallines que l'on prépare en faisant bouillir le phénol avec de l'eau de baryte.

Le **phénate d'ammoniaque** est instable ; il se décompose en présence de l'eau (M. Berthelot).

Rappelons seulement, pour mémoire, que l'action du phénol sur l'ammoniaque à chaud donne de l'*aniline*.

Le **phénate de calcium** (M. Van Niederhausen) se prépare en faisant agir le phénol en solution éthérée sur de l'hydrate de chaux. Il est soluble dans l'eau.

Le *phénate de plomb* (M. Calvert) et les phénates de *cuivre* et de *mercure* (M. Romei) sont amorphes.

A côté des phénates alcalins il faut mentionner les combinaisons moléculaires des alcalis avec le phénol. Telle est la combinaison cristallisée que l'on obtient en ajoutant 62,6 de phénol à 37,4 de potasse fondue. Ou encore en mélangeant des solutions alcooliques de potasse et de phénol (Romel).

Il en est de même de la combinaison barytique :

$$C^{12}H^6O^2.BaHO^2.$$

## ACTION DES ACIDES SUR LE PHÉNOL.

Elle est extrêmement curieuse et doit être examinée en détail.

Les produits, selon les circonstances dans lesquelles s'effectue la réaction, appartiennent à des catégories distinctes.

1. Le phénol peut se combiner aux acides avec élimination d'eau pour former des éthers comparables aux éthers des alcools ordinaires, dans des conditions qui ont été étudiées en premier lieu par M. Berthelot.

On a vu dans les GÉNÉRALITÉS les conséquences que l'on a tirées de ces recherches, ainsi que des travaux de M. Menschutkin.

2. A côté de ces *éthers*, en quelque sorte normaux, du phénol, nous trouverons avec tout un ensemble de dérivés formés au moyen des acides, dont les *acides sulfoconjugués* seront le type le plus important.

On sait combien la constitution de groupe de corps a été controversée ; on les

rattache, suivant les cas, tantôt à l'acide sulfureux, tantôt à l'acide sulfurique. Nous les étudierons donc à part.

3. De même certains acides comme l'acide phtalique, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide mellique, l'acide pyromellique, etc., peuvent se combiner au phénol avec élimination d'eau en quantité variable, pour donner naissance aux composés désignés par M. Baeyer sous le nom de *phtaléine, phtaline, phtalidine, phtalidéine.*

La phtaléine du phénol est isomère avec le véritable éther phtalique.

Le salicylphénol de M. Michael est isomère avec l'éther salicylique du phénol.

De même les *oxaléines, succinéines,* etc. (Voy. plus loin.)

4. Dans certains cas, les acides se fixent purement et simplement sur le phénol ou ses dérivés alcalins. C'est ainsi que se forme l'acide salicylique, et même, sans doute, l'aurine qui se rattache d'autre part au triphénylméthane.

5. Enfin l'action des acides sur le phénol peut se traduire par une substitution pure et simple. Tel est le cas de l'acide nitrique et de l'acide nitreux, qui fournissent un grand nombre de dérivés que nous étudierons en même temps que les autres Dérivés par substitution.

## ÉTHERS DU PHÉNOL.

Ayant décrit aux généralités les particularités relatives à l'éthérification des phénols en général et du phénol lui-même, nous avons simplement ici à relater ce qui se rapporte aux éthers les plus importants.

### I. ÉTHERS DÉRIVÉS DU PHÉNOL AU MOYEN DES ACIDES MINÉRAUX.

On sait que les éthers du phénol avec les acides minéraux ont des allures spéciales. En général ils présentent une stabilité telle qu'ils ne peuvent régénérer le phénol par saponification en présence des alcalis.

Les éthers des hydracides se confondent avec les produits monosubstitués de la benzine au moyen des corps haloïdes. Nous renvoyons donc à cet égard à ce qu'on a dit à l'article *Benzine* (Voy. Carbures d'hydrogène).

Les dérivés sulfoconjugués stables étant mis à part, il nous restera à dire quelques mots des éthers carbonique, phosphorique, et de l'acide phénylsulfurique instable de M. Baumann.

### Éther carbonique neutre.

$$\text{Formule} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \quad \left. \begin{array}{l} C^{12}H^4 \\ C^{12}H^4 \end{array} \right\} C^2H^2O^6 \\ \text{Atom.} \quad \mathrm{CO^3(C^6H^5)^2} \end{array} \right.$$

On le prépare au moyen de l'oxychlorure de carbone chauffé avec du phénol, en tubes scellés, vers 150°.

Aiguilles blanches et soyeuses fusibles à + 78° et sublimables.

On en connaît un dérivé tétranitré cristallisable (M. Kempf).

## Acide phénylsulfurique.

Formule { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^4(S^2H^2O^8)$
Atom . . . . . . . $C^6H^5(SO^4H$.

On sait que les éthers sulfuriques du phénol ne peuvent se préparer par voie directe, mais on doit à M. Baumann une méthode pour obtenir indirectement du phénylsulfate de potasse.

Cette méthode consiste à traiter, à une douce chaleur, le phénol potassé par le pyrosulfate de potasse. Au bout de quelques heures de digestion à + 70°, on épuise par l'alcool bouillant qui dissout le phénylsulfate.

Ce sel cristallise en tables rhomboédriques solubles dans l'eau. Il est instable quand la solution est acide et même neutre; il se décompose à + 100° en présence de l'eau.

En solution alcaline il résiste beaucoup mieux.

Sec, il se transforme en parasulfophénate de potasse quand on le porte aux environs de 160°.

Le sel de sodium est également instable.

L'acide phénylsulfurique libre l'est encore davantage.

Ces composés ont été rencontrés dans les urines (M. Baumann).

## Éther phosphorique acide.

Formule { Équiv. . . . . . . $(C^{12}H^4)^2(PhH^3O^8)$
Atom. . . . . . . $(C^6H^5)^2PhO^4H$.

Syn. : *Acide diphénylphosphorique*.

Il a été décrit pour la première fois par M. Watts, qui l'a obtenu dans des conditions spéciales au moyen du perchlorure de phosphore.

Ce corps présente l'aspect de grains cristallins, solubles dans la soude, à laquelle il se combine pour donner un sel qui cristallise avec facilité.

## Éther phosphorique neutre.

Formule { Équiv . . . . . . . $(C^{12}H^4)^3(PhH^2O^8)$
Atom . . . . . . . $(C^6H^5)^3PhO^4$.

C'est le produit principal de l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol.

On l'obtient facilement en dissolvant à une douce chaleur le perchlorure dans le phénol, puis traitant par l'eau. (M. Jungfleisch.)

Il a été étudié surtout par M. Scrugham, qui le préparait par distillation, puis par M. Glutz, MM. Weber et Heim, M. Jacobson, etc.

Ce corps cristallise en beaux cristaux très réfringents.

Point de fusion : + 100° environ.

L'ébullition avec la potasse le ramène simplement à l'état d'éther diphénylique. (M. Glutz.)

Il donne naissance à plusieurs dérivés, chlorés, bromés, nitrés, etc.

## II. ÉTHERS FORMÉS AU MOYEN DES ACIDES ORGANIQUES

On ne connaît pas d'éther formique.

Le composé décrit par M. Tiemann sous le nom d'*orthoformiate de phényle* $CH(OC^6H^5)^3$ présente une constitution toute différente, puisque trois molécules phényliques sont fixées sur une seule molécule forménique.

Ce corps constitue un produit accessoire de la réaction du chloroforme sur le phénol en solution alcaline.

Cristaux fusibles à + 71°,5 qui distillent dans le vide vers 260°.

Il n'est pas saponifiable par les alcalis, mais bien par les acides.

### Éther acétique.

$C^{12}H^4(C^4H^4O^4)$.

M. Scrugham l'a préparé d'abord en distillant une solution alcoolique d'éther phénylphosphorique et d'acétate de potasse.

M. Cahours l'a ensuite obtenu en traitant le phénol par le chlorure acétique, et M. Guareschi en faisant réagir le phénol sur l'acétamide.

C'est un corps liquide, bouillant à + 190°. Saponifiable par les alcalis.

Densité : 1,074.

Traité par le sodium, la majeure partie est saponifiée, le reste passe à l'état d'acide salicylique, ou de composés plus condensés, répondant à la formule $C^{30}H^{12}O^6$, fusible à + 48°, ou bien à la formule $C^{36}H^{14}O^8$, fusible à + 138°. (MM. Hodgkinson et Perkin.)

Un **Éther chloroacétique** du phénol, $C^{12}H^4(C^4H^3ClO^4)$, a été décrit par M. Prévost. Il est en aiguilles soyeuses, fusibles vers 41°.

## Éther benzoïque.

$C^{12}H^4(C^{14}H^6O^4)$.

Syn. : *Benzophénide.*

Il a été découvert par Laurent et Gerhardt, qui l'ont obtenu en faisant réagir le chlorure benzoïque sur le phénol.

Gerhardt l'a également obtenu en distillant l'éther salicylbenzoïque.

Prismes clinorhombiques fusibles à + 70°.

De nombreux dérivés de ce corps ont été décrits par Laurent et Gerhardt et par MM. List et Limpricht, Stenhouse, etc.

On pourrait citer encore :

L'**éther succinique neutre** $(C^{12}H^4)^2(C^8H^6O^8)$, de M. Weselsky.

L'**éther sulfophénolique** $C^{12}H^4(C^{12}H^4[S^2H^2O^8])$, de M. Schiaparelli.

L'**éther phtalique** $C^{12}H^4(C^{16}H^6O^8)$, isomère de la phtaléine du phénol, etc.

### III. ÉTHERS MIXTES DU PHÉNOL

Les combinaisons du phénol avec les alcools constituent la partie principale du groupe des éthers.

## Éther phénylique.

$C^{12}H^4(C^{12}H^6O^2)$.

Syn. : *Oxyde de phényle, — Éther phénylphénylique, — Phénate de phényle.*

Il a été découvert par List et Limpricht, mais c'est Gerhardt qui en a fixé la formule et reconnu la véritable nature.

Le mode de préparation le plus avantageux a été indiqué par M. Hoffmeister, au moyen du sulfate de diazobenzol chauffé avec le phénol, tant qu'il se dégage de l'azote.

On lave avec une solution de soude caustique, puis on distille à la vapeur. L'éther phénylique est entraîné.

Plus récemment, MM. Merz et Weith ont indiqué l'emploi du chlorure d'aluminium chauffé avec le phénol; on peut encore, comme l'a proposé M. von Niederhausen, se servir du chlorure de zinc en chauffant à + 350°.

C'est un corps qui cristallise en longues aiguilles fusibles à + 27°.

Il bout à + 248°. Insoluble dans l'eau, il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

C'est un corps très stable, qui résiste à l'acide iodhydrique de concentration moyenne, et n'est pas réduit par le zinc en poudre.

Il fournit de nombreux dérivés, parmi lesquels on peut citer :

Un *dérivé bibromé* $C^{24}H^{8}Br^{2}O^{2}$;

Un *dérivé dinitré* $C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{2}$

Un *acide sulfoconjugué;* etc.

## Éther méthylphénylique.

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2}).$$

Syn. : *Anisol, — Dracol.*

Cet isomère de l'alcool benzylique a été découvert et étudié par M. Cahours.

Il s'obtient par diverses méthodes analytiques ou synthétiques.

En général on le prépare en distillant l'acide anisique en présence d'un grand excès de chaux :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide anisique.}} = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Anisol.}} + C^{2}O^{4}$$

*Propriétés.* — C'est un liquide incolore dont l'odeur est agréable.
Densité 0,991 à + 15°. Point d'ébullition + 152°.

Les solutions alcalines ne le dissolvent pas, il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique forme avec lui un acide conjugué, et l'acide sulfurique fumant un éther sulfurique neutre.

L'anisol fournit de nombreux dérivés par substitution, chlorés, bromés, etc. (MM. Cahours, Henry, Kœrner, Brunck, etc.)

On connaît aussi trois dérivés nitrés.

Le *nitranisol*, le *dinitranisol* et le *trinitranisol.*

Quant à l'*anisidine*, formée par réduction du nitranisol, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, et à ses dérivés (M. Cahours), on trouvera plus loin (Voy. DÉRIVÉS DU PHÉNOL PAR SUBSTITUTION) la constitution et les relations de ce composé intéressant.

## Éther éthylphénylique.

$$C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2}).$$

Syn. : *Phénéthol, — Éthylphénol, — Phénate d'éthyle.*

Cet éther est isomère avec un homologue du phénol auquel on a également donné

la dénomination d'éthylphénol. Le phénéthol a été découvert et étudié par M. Cahours, qui l'a obtenu en 1849, dans la distillation de la combinaison barytique de l'éther méthylsalicylique.

C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique.

Il bout à + 272°.

L'étude des nombreux dérivés chlorés, bromés, nitrés, sulfoconjugués, etc., du phénéthol, a été faite à l'origine par M. Cahours, puis reprise et développée par MM. Lippmann, Henry, Grimaux, Fischer, Stenhouse et Müller, Faust et Saame, etc.

### Éther propylphénylique.

$$C^{12}H^{4}(C^{6}H^{8}O^{2}).$$

Découvert également par M. Cahours; c'est un liquide bouillant à + 191.

Densité à + 20° : 0,9686.

### Éther isopropylphénylique.

Isomère du précédent, découvert par M. Silva.

Liquide légèrement visqueux, bouillant à + 176°.

Densité à 0° : 0,958.

### Éther amylphénylique.

$$C^{12}H^{4}(C^{10}H^{12}O^{2}).$$

M. Cahours a obtenu ce corps sous forme de liquide à odeur aromatique bouillant à + 225°. Il fournit également un certain nombre de dérivés.

### Éther benzylphénylique.

$$C^{12}H^{4}(C^{14}H^{8}O^{2}).$$

Il a été préparé par MM. Lauth et Grimaux. Ses dérivés ont été étudiés par M. Sintenis.

### Éther glycolphénylique.

$C^4H^2(C^{12}H^6O^2)^2$.

Syn. : *Éthylène diphénol, — Éther diphénylique du glycol.*

Cet éther saturé du glycol a été décrit par M. Lippmann.

Il cristallise en lamelles irisées, fusibles vers $+ 95^0$.

Il fournit des dérivés nitrés (M. Burr) et un acide sulfoconjugé (M. Lippmann).

### Éther phénylique du glycide.

$C^{12}H^4(C^6H^6O^4)$.

Syn. : *Glycide phénylique, — Épioxyphénylhydrine:*

On ne connaît pas de combinaison du phénol avec la glycérine elle-même, mais M. Lippmann a décrit, sous le nom d'*épioxyphénylhydrine*, un anhydride de la glycérine monophénylique, qui peut être regardé comme un dérivé du glycide.

C'est un corps qui affecte la forme de cristaux prismatiques.

Il provient de la réaction du phénate de potassium sur l'épichlorhydrine en solution alcoolique.

### Éther phénylique du glucose.

$C^{12}H^4(C^{12}H^{12}O^{12})$.

Mentionnons enfin l'éther phénylique du glucose, obtenu par M. Michaël, en mêlant des solutions alcooliques de phénate de potassium et d'acétochlorhydrose.

Aiguilles fusibles à $+ 172^0$.

Ce corps est *dextrogyre ;* il se dissout bien dans l'eau froide, et se dédouble en glucose et phénol sous l'influence de l'émulsine.

## DÉRIVÉS SULFOCONJUGUÉS DU PHÉNOL

### Acides sulfophénoliques.

Formule { Équiv. . . . . $C^{12}H^{4}(S^{2}H^{2}O^{8})$
Atom. . . . $C^{6}H^{4}.OH_{(1)}SO^{3}H(\ )$

Syn. : *Acides sulfophéniques, — Acides sulfophénoliques, — Acides oxyphénylsulfureux, — Acides oxyphénylsulfoniques, — Acides phénylsulfoniques, — Acides phénolsulfoniques*, etc.

C'est Laurent qui a préparé le premier acide sulfophénique; M. Kékulé a ensuite distingué deux isomères résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le phénol et insisté sur les circonstances de leur production.

Un troisième isomère a été reconnu par M. Solommanoff. Ces trois isomères ont des propriétés très analogues, et sont faciles à distinguer d'un quatrième isomère peu stable, l'*acide phénylsulfurique*, dont nous avons parlé à propos des éthers (Voy. p. 475). Voici comment M. Solommanoff opère pour préparer simultanément les trois acides sulfophéniques.

On fait un mélange de 90 parties d'acide sulfurique et de 100 parties de phénol, que l'on abandonne à lui-même pendant plusieurs jours. On reprend par l'eau, on élimine l'acide sulfurique libre au moyen du carbonate de baryte, on filtre et on transforme en sel de potasse au moyen du carbonate de potasse. On obtient ainsi une solution neutre que l'on évapore doucement.

La première cristallisation contient surtout le sulfophénate de Laurent, ou parasulfophénate (paraphénylsulfite de M. Kékulé).

Les cristallisations suivantes sont riches en métaphénylsulfite, et les dernières contiennent le troisième isomère qui est un dérivé de l'orthosérie.

On sépare les trois sels par des cristallisations fractionnées.

M. Kékulé pense qu'il ne se forme que deux dérivés : l'acide orthosulfophénique, prédominant quand l'opération est faite à froid, l'acide parasulfophénique étant le produit principal quand on élève la température à + 100°.

### Acide orthosulfophénique (M. Kékulé).

Syn. : *Acide β-oxyphénylsulfureux, — Acide orthophénolsulfonique.*

C'est celui qui se forme à la température ordinaire, d'après M. Kékulé. Il est plus soluble que l'isomère décrit par Laurent (composé para).

La fusion potassique fournit de la pyrocatéchine.

Les sels ont été étudiés par M. Barth et Senhofer.

Le *sel de potassium* est en longues aiguilles plates, fusibles à + 240°.

Le *sel de baryum* est en petites aiguilles très solubles dans l'eau. Il retient deux molécules d'eau de cristallisation, comme le sel précédent.

Le *sel de sodium* retient seulement 1 1/2 ($H^2O^2$).

Le *sel de plomb*, une fois cristallisé, est très peu soluble dans l'eau.

Récemment cet acide a été préconisé comme antiseptique sous le nom d'*aseptol* (M. Annessens, et divers auteurs) à cause surtout de sa solubilité dans l'eau, beaucoup plus grande que celle du phénol.

## **Acide métasulfophénique** (M. Solommanoff).

Syn. : *Acide γ-oxyphénylsulfureux*, — *Acide métaphénolsulfonique*.

D'après MM. Barth et Senhofer, on obtient ce corps en chauffant à + 180°, avec 3 parties de potasse caustique, le méta ou le paradisulfophénate de potasse.

L'acide métasulfophénique cristallise en fines aiguilles retenant deux molécules d'eau.

Par fusion avec la potasse il donne de la résorcine.

Le *sel de potassium* est en aiguilles microscopiques, fusibles à +210°.

Le *sel de sodium* est en cristaux tabulaires, rhomboédriques.

Le *sel de baryum* est en petites lamelles.

Le *sel de cuivre* également en lamelles.

Le *sel de plomb* cristallise en tables rhombiques.

## **Acide parasulfophénique** (Laurent).

Syn. : *Acide α-oxyphénylsulfureux*, — *Acide paraphénolsulfureux*, — *Acide paraphénolsulfonique*.

D'après M. Kékulé, il se forme exclusivement quand on maintient à + 100° le mélange d'acide sulfurique et de phénol ; c'est le composé obtenu à l'origine par Laurent.

Il cristallise en aiguilles très déliquescentes (M. E. Kopp).

Les sels de cet acide ont été étudiés par M. Menzner.

Le *sel de potassium* est en aiguilles blanches solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium* en prismes rhombiques solubles dans l'alcool.

Le *sel d'ammonium* est semblable au sel de potassium.

Le *sel de magnésium* est en prismes rhombiques.

Le *sel de baryum* est en fines aiguilles.

Le *sel de calcium* est en lamelles cristallines.

Les *sels de manganèse et de zinc* sont en prismes solubles.

Le *sel de cuivre* est en prismes rhombiques verdâtres.

Le *sel de plomb* en aiguilles satinées, etc.

Chacun de ces acides sulfophéniques peut donner naissance à un grand nombre de ces dérivés. Les dérivés chlorés, bromés, nitrés, etc., présentent de nombreux cas d'isomérie, ainsi qu'il est facile de le prévoir. Ils peuvent s'obtenir soit à partir des acides sulfophéniques, soit à partir des phénols substitués correspondants; c'est pourquoi nous renvoyons, à cet égard, à ce que nous dirons plus loin des DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION.

Nous mentionnerons simplement ici les anhydrides des acides dont nous venons de parler, et aussi ceux des composés dans lesquels plusieurs molécules d'acide sulfurique sont fixées sur le phénol.

### **Anhydrides sulfophényliques** (M. Schiff).

Syn. : *Anhydrides phénolsulfoniques, — Anhydrides sulfophénoliques.*

M. Schiff les a obtenus en chauffant les acides sulfophényliques vers + 60°, avec un excès d'oxychlorure de phosphore.

Ce sont des acides monobasiques qui affectent l'apparence de poudres blanches solubles dans l'eau et l'alcool.

### **Acides disulfophényliques.**

Syn. : *Acides phénoldisulfoniques, — Acides disulfophénoliques.*

On en connaît deux isomères, dont le premier décrit a porté les dénominations les plus variables.

1. Le premier composé de cette espèce a été préparé à l'origine par M. Griess, puis étudié par MM. Kékulé, Weinhold, Engelhardt et Latschinoff, Stædeler, Barth et Schmidt, etc.

On l'obtient en traitant, au bain-marie, le phénol par quatre portions d'acide sulfurique fumant.

Il cristallise en longues aiguilles déliquescentes.

On a décrit les sels de potassium, de baryum, de plomb et d'argent.

2. Le second isomère a été décrit par M. Senhofer, qui l'a préparé au moyen de l'acide trisulfophénique, traité par la potasse, à + 150°.

C'est une masse sirupeuse qui donne des sels de potassium, de baryum et de plomb susceptibles de cristalliser.

### **Acide trisulfophénylique** (M. Senhofer).

Syn. : *Acide phénoltrisulfonique, — Acide trisulfophénolique.*

On le prépare en chauffant le phénol avec de l'acide sulfurique fumant, mêlé d'acide phosphorique anhydre.

Cet acide cristallise en prismes ou en aiguilles qui se décomposent vers + 105°.

Les sels de potassium, de sodium, de baryum, de plomb et d'argent ont été obtenus à l'état cristallisé.

### **Acide tétrasulfophénylique** (M. Annaheim).

Syn. : *Acide phénoltétrasulfonique, — Acide tétrasulfophénolique.*

Quand on chauffe à 190°-200°, pendant trois ou quatre heures, un mélange d'une partie de phénol et de quatre parties d'acide sulfurique fumant, on obtient un produit complexe que l'on sature par la baryte. Le tétrasulfophénate de baryte est presque insoluble. Les autres sels sont plus ou moins solubles. On peut donc les séparer assez facilement.

Le *sel de potassium* est en cristaux pyramidés, peu solubles dans l'eau froide.

## ACTION DE L'ACIDE PHTALIQUE ANHYDRE SUR LE PHÉNOL.

### **Phénol-phtaléine**

Formule { Équiv. $C^{40}H^{14}O^{8}$
Atom. $C^6H^4 \langle {}^{C(C^6H^4,OH)^2}_{CO} \rangle O$. ou plutôt $C^6H^4—C(C^6H^4.OH)^2$ / $CO — O$ (CO lié à $C^6H^4$, O lié à C)

Syn. : *Phtaléine du phénol.*

La phtaléine du phénol résulte de l'action de l'anhydride phtalique sur le phénol en présence des agents de déshydratation. On peut aussi la dériver de la diamidophtalophénone au moyen de l'acide azoteux.

Son étude et celle de ses dérivés, comme celle d'ailleurs de la plupart des phtaléines, sont dues à M. Baeyer.

**Préparation.** — Dans 200 grammes d'acide sulfurique concentré on dissout d'abord 250 grammes d'anhydride phtalique, puis on ajoute 500 grammes de phénol fondu et on chauffe à 115°-120° pendant douze heures environ. On lave alors à l'eau bouillante, et le résidu est épuisé à chaud par une solution étendue de soude qui dissout la phtaléine. On déplace par l'acide acétique, on reprend par l'alcool chaud, on décolore au noir animal, on filtre et, finalement, on précipite le produit par l'eau.

**Propriétés.** — La phtaleine cristallise dans le système clinoédrique. Les cris-

taux, presque incolores, sont fusibles vers + 253°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool, l'acide acétique, et aussi dans l'éther.

Les alcalis, libres ou carbonatés, dissolvent la phtaléine et la solution est colorée en rouge violet, dont l'intensité varie avec la concentration. Ce virage est d'une grande sensibilité (la solution acide étant incolore), aussi se sert-on fréquemment de la phénolphtaléine, pour les dosages alcalimétriques par exemple.

On l'emploie pour caractériser les acides faibles, à la différence de la *tropœoline* (ou hélianthine) qui sert à caractériser et doser les acides forts, ainsi que l'ont fait dernièrement remarquer M. Joly et M. Berthelot. A cet égard la phtaléine du phénol se place près du tournesol, c'est-à-dire que c'est un acide dont l'énergie est comparable à celle de l'acide lithmique.

### DÉRIVÉS DE LA PHÉNOL-PHTALÉINE

## Anhydride de la phtaléine.

Formule { Équiv. $C^{40}H^{12}O^{6}$
Atom. $\begin{array}{l} C^6H^4 - C \left\langle \begin{array}{l} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{array} \right\rangle O. \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ CO - O \end{array}$

Comme diphénol, la phtaléine peut engendrer un anhydride, en perdant $H^2O^2$, et ce corps s'obtient comme produit accessoire de la préparation de la phtaléine elle-même.

Ce corps cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à + 175°. Il est insoluble dans les alcalis.

Les acides sulfurique et nitrique le dissolvent avec fluorescence d'un jaune vert. Le mélange des deux acides donne naissance à un dérivé nitré.

Le brome fournit un *dérivé bibromé* $C^{40}H^{10}Br^2O^6$, fusible à + 258°.

## Éther diacétique $C^{40}H^{10}O^4(C^4H^4O^4)^2$.

Obtenu au moyen de l'anhydride acétique. Cristaux fusibles à + 143°.

## Éther dichlorhydrique.

Se prépare au moyen du perchlorure de phosphore. Cristaux fusibles à + 155°. L'**éther méthylique** est moins bien connu.

Par substitution il faut mentionner :

### Tétrabromophtaléine $C^{40}H^{10}Br^{4}O^{8}$.

Courtes aiguilles incolores, fusibles vers + 230°, solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Ce composé a conservé la fonction diphénolique, aussi peut-il, à son tour, donner naissance à un **éther diacétique**, fusible à + 134°, ainsi qu'à un composé diimidé dont la nature est différente.

**Tétrabromodiimidophtaléine**, $C^{40}H^{12}Br^{4}Az^{2}O^{4}$. — Courtes aiguilles incolores, fusibles à + 280.

### Diimidophtaléine $C^{40}H^{16}Az^{2}O^{4}$.

Elle s'obtient (comme le composé tétrabromé précédent) en soumettant la phtaléine à l'action de l'ammoniaque aqueuse, aux environs de 175°

Aiguilles transparentes, fusibles à + 265°. Solubles dans l'esprit de bois, l'alcool, l'acétone et l'acide acétique cristallisable.

On connaît également des dérivés mixtes tels que la :

### Dinitrodibromodiimidophtaléine

$C^{40}H^{12}Br^{2}(AzO^{4})^{2}Az^{2}O^{4}$,

qui s'obtient par l'action d'un courant d'acide azoteux sur la tétrabromodiimido phtaléine, en solution alcoolique.

Aiguilles incolores, fusibles à + 241°.

### Phtaléine de la benzine et du phénol.

Form. { Équiv. $C^{40}H^{14}O^{6}$
Atom. $C^{6}H^{4}—C \begin{cases} C^{6}H^{5} \\ C^{6}H^{4}OH \end{cases}$, avec $C^{6}H^{4}$ et $C$ reliés par $CO — O$

Syn. : *Monoxydiphénylphtalide.*

Ce composé, intermédiaire entre la phtaléine et la phtalophénone, a été découv-

vert par M. Von Pechmann, qui l'a préparé en chauffant, à + 120°, un mélange d'une partie de phénol et de deux parties d'acide *orthobenzoylbenzoïque* avec trois parties de chlorure d'étain.

C'est un corps qui cristallise en lames incolores, fusibles à + 155°.

Ce composé peut fournir de nombreux dérivés, parmi lesquels nous citerons :

L'**éther monoacétique** formé aux dépens de la fonction phénolique. Cristaux rayonnés, fusibles à + 135°.

Un **dérivé bibromé** formé par substitution. Aiguilles fusibles à + 196°.

Un **dérivé acétylbibromé.** Prismes incolores fusibles à + 172°.

## Phtaline du phénol

Form. { Équiv. $C^{40}H^{16}O^{8}$
Atom. $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH(C^6H^4.OH)^2 \\ CO^2H \end{array} \right.$

**Préparation.** — On porte à l'ébullition, pendant une demi-heure environ, la phtaléine avec de la soude concentrée et de la poudre de zinc. On étend d'eau et on verse dans l'acide chlorhydrique. On recueille la phtaline, on lave à l'eau, et on fait recristalliser dans l'alcool.

**Propriétés.** — Petites aiguilles fusibles à + 225°.

**Réactions.** — La phtaline fonctionne comme un acide; son sel ammoniacal fait la double décomposition avec un grand nombre de solutions métalliques.

L'amalgame de sodium donne naissance à un alcool de fonction complexe le *phtalol* (Voy. ce mot).

Les oxydants (acide chromique, perchlorure de fer, etc.), la ramènent à l'état de phtaléine.

Inversement, l'acide sulfurique, qui la dissout avec facilité, fournit, par simple précipitation au moyen de l'eau, la *phtalidine;* mais si l'on ajoute à la solution sulfurique de l'oxyde de manganèse, alors c'est de la *phtalidéine* qui est précipitée par addition d'eau.

### DÉRIVÉS

La phtaline est un diphénol ; à ce titre elle fournit des dérivés éthérés comme :

L'**éther diacétique.** — Aiguilles incolores, fusibles à + 146°.

L'**éther dichlorhydrique.** — Cristaux incolores, fusibles à + 195°.

Un **anhydride de la phtaline.** — Petites aiguilles, fusibles à + 217°.

Par substitution on obtient la

### Tétrabromophtaline

que l'on peut dériver de la tétrabromophtaléine, ou bien de la phtaline elle-même. Aiguilles peu solubles dans le chloroforme.

### Phtaline de la benzine et du phénol (M. Von Pechmann).

S'obtient en réduisant, par la soude et le zinc en poudre, la phtaléine correspondante.

### Phtalidine du phénol

Form. { Équiv. $C^{40}H^{14}O^6$
Atom. $\mathrm{C^6H^4 — C — C^6H^4.OH}$ / $\mathrm{C.OH — C^6H^5.OH}$

Syn. : *Dioxyphénylanthranol.*

Pour la préparer, on triture la phtaline du phénol avec deux parties d'acide sulfurique, on précipite par l'eau et on reprend par l'éther.

**Propriétés.** — Masse résineuse soluble dans les alcalis.

**Réactions.** — L'hydrogène naissant la transforme en *hydrophtalidine*. En solution alcaline, elle s'oxyde rapidement pour donner de la *phtalidéine* (Voy. plus loin).

La phtalidine peut être considérée comme dérivée du *phénylanthranol* (Voy. p. 178).

DÉRIVÉS

### Hydrophtalidine

$C^{40}H^{16}O^6$.

Masse résineuse qui s'oxyde facilement en passant à l'état de phtalidéine.

En tant que diphénol la phtalidine forme des éthers tels que :

**Éther dichlorhydrique** de la phtalidine, fusible vers 170°.

Peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine et le sulfure de carbone.

---

Par substitution, signalons la

### Tétrabromophtalidine.

Aiguilles jaunes très solubles dans l'acétone.
Elle forme avec la potasse une combinaison verte cristallisée (M. Baeyer).

### Phtalidéine du phénol

Form. { Équiv. $C^{40}H^{14}O^{8}$
Atom. $\begin{array}{l} C^6H^4\text{—}C.OH\text{ — }C^6H^4.OH \\ \;| \qquad\quad | \\ CO\text{—}C^6H^3.OH \end{array}$

Se dérive facilement de la phtalidine par oxydation.

**Préparation.** — Le procédé le plus avantageux consiste à oxyder la phtalidine, en solution alcaline, au moyen du permanganate. Au bout d'une demi-heure on détruit l'excès de permanganate au moyen de l'alcool, on filtre et on précipite la phtalidéine par l'acide sulfurique. On fait recristalliser dans l'alcool.

**Propriétés.** — Lamelles clinorhombiques incolores, fusibles à + 212°.
Soluble dans l'alcool et l'acétone, peu soluble dans l'éther, et moins encore dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone ; elle se dissout dans les alcools avec coloration jaune.

**Réactions.** — Les oxydants restent sans action sur elle.
L'hydrogénation la ramène à l'état de phtalidine.
L'acide sulfurique, à chaud, la change en acide phtalique et *oxyanthraquinone*.

#### DÉRIVÉS

D'après la formule inscrite plus haut, ce composé fonctionnerait comme alcool tertiaire et diphénol. Il forme à ce titre des éthers. On connaît à cet égard :

**L'éther diacétique :** petits prismes clinorhombiques, fusibles à + 109°;
**L'éther dichlorhydrique :** aiguilles soyeuses, fusibles à + 156°;

Et une combinaison avec le phénol lui-même, peu étudiée jusqu'à présent, mais qui pourrait représenter un éther mixte.

---

Parmi les dérivés par substitution nous signalerons la

### Tétrabromophtalidéine

qui peut s'obtenir par l'action directe du brome sur la phtalidéine.

Petits cristaux fusibles aux environs de + 280°.

Les réducteurs la font repasser à l'état de tétrabromophtalidine. Ce dérivé tétrabromé fonctionne, comme diphénol, et on connaît son *éther diacétique*, qui cristallise en aiguilles fusibles à + 183° (M. Baeyer).

### Phtalidéine de la benzine et du phénol.

$$\text{Formule}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} & C^{40}H^{14}O^{6}. \\ & C^{6}H^{4}\text{—}C.OH - C^{6}H^{4}.OH. \\ \text{Atom.} & \;|\qquad\quad | \\ & CO\ \text{—}\ C^{6}H^{4}\end{array}\right.$$

Syn. : *Monoxyphényloxanthranol.*

Signalons, en terminant, un isomère de la phtalidine découvert par M. von Pechmann, qui l'a préparé par l'oxydation du monoxyphénylanthranol en solution alcaline.

**Propriétés.** — Cristaux fusibles à + 194°.

L'acide chromique la convertit en anthraquinone.

**Dérivés.** — On a décrit un *éther acétique* en aiguilles fusibles à + 210°.

## ACTION DE L'ACIDE SALICYLIQUE SUR LE PHÉNOL

Nous plaçons ici ce qui se rapporte au salicylphénol, isomère de l'éther salicylique du phénol.

## Salicylphénol

Formule { Équiv. $C^{26}H^{10}O^{6}$.
Atom. $\begin{array}{l} C^6H^4.OH \\ | \\ CO—C^6H^4.OH \end{array}$ }

**Préparation.** — L'acide salicylique se combine au phénol quand on le chauffe en présence de certains déshydratants, et surtout de chlorure d'étain.

Il se produit ainsi du *salicylphénol* (M. A. Michaël) :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Ac. salicylique.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Phénol.}} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{26}H^{10}O^{6}}_{\text{Salicylphénol.}}$$

**Propriétés.** — C'est un produit qui cristallise en aiguilles fusibles à $+144°$. Il se dissout dans l'alcool et la benzine.

**Réactions.** — Les alcalis forment des combinaisons qui sont détruites par un courant de gaz carbonique.

Il est différent de l'éther salicylique du phénol.

Ce composé fonctionne comme un diphénol, puisque l'anhydride acétique se combine à lui pour fournir un *éther diacétique,* en aiguilles fusibles à $+85°$, qui par saponification régénèrent le salicylphénol.

D'autre part, le salicylphénol est susceptible, sous l'influence hydrogénante de l'amalgame de sodium, de fixer $H^2$ pour donner naissance à un **alcool diphénol** ou **dioxyphénylcarbinol** $C^{26}H^{12}O^{6}$. (Voy. ALCOOLS A FONCTIONS MIXTES.)

On connaît deux modifications de ce carbinol complexe. La modification *ortho-para* dont nous venons d'indiquer la formation, et le *diparadioxyphénylcarbinol.*

Tous deux, sous l'influence des acides minéraux étendus, se transforment en une matière colorante d'un bleu foncé tirant sur le violet. Cette matière colorante est amorphe (M. Michaël).

## ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LE PHÉNOL

Il faut distinguer deux cas, suivant que l'acide carbonique est libre ou, comme on le dit souvent, à l'état naissant.

L'anhydride carbonique, sous forme de courant gazeux, peut se fixer sur le phénol ou, plus exactement, sur les phénates alcalins, ainsi que l'a fait voir M. Kolbe.

MM. Kolbe et Lantemann, depuis lors, opèrent plus simplement cette réaction cu-

rieuse de la manière suivante, qui n'a pas tardé à recevoir son application dans l'industrie. (Voy. ACIDE SALICYLIQUE.)

Un mélange à peu près équimoléculaire de soude et de phénol (ce dernier en léger excès) est placé dans une cornue métallique dont on porte rapidement la température vers 180°. L'eau et l'excédent de phénol distillent tandis que le phénol disodé, $C^{12}H^4Na^2O^2$, reste dans la cornue.

On y fait alors passer un courant de gaz carbonique, et l'on voit distiller peu à peu du phénol, la température s'élevant lentement jusqu'aux environs de + 220°. On continue toujours le courant gazeux, et quand le phénol cesse de distiller, la température étant voisine de 250°, on arrête l'opération.

La cornue contient à ce moment du salicylate de soude sodé :

$$[C^{14}H^3Na(NaHO^2)(O^4)]$$

On dissout dans l'eau, on déplace par l'acide chlorhydrique qui enlève le sodium, on dissout dans le carbonate d'ammoniaque qui élimine le phénol, et on sublime le produit avec précaution vers 170°.

En somme le phénol disodé fixe directement l'acide carbonique :

$$\underbrace{(C^{12}H^4Na^2O^2}_{\text{Phénol disodé.}} + C^2O^4 = \underbrace{C^{14}H^3Na(NaHO^2)(O^4)}_{\text{Salicylate de soude sodé.}}$$

Chose remarquable, si l'on substitue la potasse à la soude dans l'opération ci-dessus, on obtient, au lieu d'acide salicylique, son isomère l'acide paraoxybenzoïque, qui devient alors le produit principal.

L'explication en a été donnée par les expériences de M. Ost, qui a constaté qu'il se forme, avec la potasse comme avec la soude, de l'acide salicylique en quantité prédominante, mais, à partir de 220°, le composé salicylique potassé se transforme en dérivé para, en même temps qu'il distille du phénol et de l'acide carbonique :

$$\underbrace{2(C^{14}H^5KO^6)}_{\text{Salicylate de potasse.}} = \underbrace{C^{14}H^4K^2O^6}_{\substack{\text{paraoxybenzoate} \\ \text{de potasse potassé.}}} + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + C^2O^4$$

C'est un exemple de plus de la stabilité relative des dérivés para, relativement à ceux de l'orthosérie, quand on vient à élever la température.

En résumé le phénol se change en un acide phénol parfaitement caractérisé :

$$\underbrace{C^{12}H^4(H^2O^2)}_{\text{Phénol.}} + C^2O^4 = \underbrace{C^{12}H^4(H^2O^2)(C^2O^4)}_{\text{Acide salicylique.}}$$

La description de cet important dérivé acide du phénol pourrait trouver ici sa place comme type pour les composés à fonction mixte, à la fois phénols et acides monoatomiques dont il constitue l'exemple le plus net et le mieux étudié que nous connaissions ; mais la fonction acide, au moins égale en importance à la fonction phénol, l'a fait, depuis longtemps, classer parmi les ACIDES, et nous nous conformerons à l'usage établi. (Voy. ACIDES-PHÉNOLS.)

Une autre combinaison d'acide carbonique et de phénol a été décrite par M. Klepl, qui l'obtient en chauffant en tubes scellés l'acide salicylique ou l'acide paraoxybenzoïque vers $+250^0$. Ce composé, fusible à $+37^0$, appartient au système cubique; il cristallise en trémies qui rappellent le sel marin.

Il est décomposé par l'eau ou l'éther, ainsi que par l'exposition à l'air libre.

2. Quant à l'acide carbonique naissant, son action sur le phénol est très importante. On la retrouve chaque fois que le phénol se trouve en présence de composés susceptibles de fournir de l'acide carbonique, comme l'oxychlorure de carbone, le carbonate d'ammoniaque; ou qui donnent de l'oxyde de carbone, en se plaçant dans un milieu alcalin, comme le chloroforme. (M. Reimer, Tiemann, Hasse, etc.)

Il se forme une catégorie nombreuse de composés doués pour la plupart de couleurs très vives, et de fonction aldéhydique, le tout s'accompagnant de polymérisation plus ou moins avancée.

Une réaction analogue peut aussi s'effectuer au sein d'un milieu acide.

Le type que nous prendrons à cet égard, sera l'action de l'acide oxalique sur le phénol, en présence de l'acide sulfurique, avec production d'acide rosolique ou d'aurine, comme on le verra plus loin.

## ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR LE PHÉNOL

On peut rapprocher l'action de l'acide sulfureux de celle de l'acide carbonique d'un côté, de l'acide sulfurique de l'autre, avec laquelle nous avons vu qu'elle tend se confondre dans certains cas.

L'anhydride sulfureux se combine au phénol et fournit, entre autres produits, un corps

$$S^2O^4 4(C^{12}H^6O^2)$$

en cristaux rhomboédriques fusibles à $+30^0$, distillables vers $+140^0$, et facilement décomposables (M. Hölger).

## ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LE PHÉNOL

On n'a guère, jusqu'ici, étudié l'éthérification du phénol par l'acide oxalique; ce n'est donc pas des éthers oxaliques que nous nous occuperons ici, mais plutôt des produits de dédoublement de l'acide oxalique réagissant sur le phénol.

On peut dire toutefois des *oxaléines* de M. Baeyer, provenant de l'action de l'acide oxalique desséché sur les phénols et principalement sur le phénol ordinaire, que c'est une formation à rapprocher de celle des phtaléines.

Dans ce genre de réaction la molécule oxalique conserve son individualité.

Si l'action déshydratante est plus profonde, l'acide oxalique se scinde en oxyde de carbone et acide formique, ou acide carbonique, suivant les circonstances. C'est

bien là les conditions dont il a été parlé plus haut, et sur lesquelles nous devons maintenant revenir.

Les produits de l'acide oxalique, agissant sur le phénol en présence de l'acide sulfurique, par exemple, constitue la matière d'un rouge orangé qui porte dans l'industrie le nom d'acide rosolique, de *coralline jaune* ou d'*aurine.*

La réaction qui est utilisée est due à M. J. Persoz.

Elle a été étudiée depuis par MM. Kolbe et Schmidt, par M. Fresenius, par M. Alfraise et autres chimistes.

Plus récemment, MM. Dale et Schorlemmer ont distingué l'aurine de l'acide rosolique, et fait voir que la coralline est un produit complexe où se trouvent l'aurine et l'acide rosolique, mêlés en proportions variables selon que le phénol employé contient plus ou moins de crésylol.

## Aurine

$C^{38}H^{14}O^{6}$.

C'est le produit normal de l'action de l'acide oxalique sur le phénol pur, obtenu suivant le procédé Persoz.

On chauffe à + 150° : deux parties d'acide oxalique sec, deux parties d'acide sulfurique concentré et trois parties de phénol.

M. Alfraise conseille de mélanger les substances dans l'ordre indiqué ci-dessus, et même de chauffer les acides oxalique et sulfurique jusqu'au moment où le dégagement gazeux commence, avant d'ajouter le phénol. On maintient la température vers +150°, pendant cinq ou six heures, jusqu'à ce que le dégagement de gaz cesse de se produire. Il distille de l'eau et du phénol, qui s'échappent avec les produits gazeux.

La masse est ensuite traitée par l'eau à l'ébullition, tant que ce liquide dissout quelque chose. Puis on sèche et on pulvérise.

L'aurine peut cristalliser et sa cristallisation la distingue déjà de l'acide rosolique ordinaire.

Son point de fusion est supérieur à + 220°.

On peut la considérer comme un produit d'oxydation du *triphénylméthane* $C^{38}H^{16}$, ou l'envisager comme un dérivé du phénol par fixation d'acide carbonique (MM. E. et O. Fischer) :

$$3(C^{12}H^{6}O^{2}) + C^{2}O^{4} = \underbrace{C^{38}H^{14}O^{6}}_{\text{Aurine.}} + 2(H^{2}O^{2})$$

Ce serait donc une *carbonéine*, pour emprunter ce terme à la nomenclature de M. Baeyer qui avait déjà proposé cette manière d'envisager l'aurine. Toutefois, il faut remarquer que la formation régulière de la carbonéine exigerait quatre molécules phénoliques et conduirait à une formule différente de celle qu'on a vue plus haut.

M. Gukassianz regarde la coralline comme constituée par une *oxaléine* ayant pour formule atomique :

$$\begin{array}{l} C\!\!\!-\!O - C^6H^4.OH \\ | \\ C\!\!\!-\!O - C^6H^4.OH \end{array}$$

Et M. Zulkowsky se rallie à cette interprétation, en la réservant toutefois à la partie résineuse de la coralline.

MM. Dale et Schorlemmer invoquent la formation de l'acide formique au courant de la préparation, et admettent que l'oxyde de carbone joue le rôle principal.

M. Fresenius se range à cette opinion, ainsi que M. Prud'homme.

M. Guareschi fait intervenir l'aldéhyde salicylique. Il en est de même de MM. Liebermann et Schwarzer.

En somme, la réaction est des plus complexes et chaque produit doit être envisagé individuellement.

Pour plusieurs d'entre eux l'équation génératrice demeure encore indéterminée.

Pour l'aurine, cependant, un pas important a été fait. MM. Graebe et Caro en ont effectué la synthèse, bien que par une voie un peu détournée.

Ils font d'abord réagir le trichlorure de phosphore sur la dioxybenzophénone, puis ils ajoutent du phénol et un peu d'acide sulfurique, et terminent en chauffant vers $+140^0$.

Il suffit d'ajouter de l'eau au produit pour provoquer la séparation de l'aurine

Pour que cette formation acquière toute sa signification, il convient de remarquer que l'aurine, chauffée entre $+220^0$ et $+250^0$ avec de l'eau, fournit de la dioxybenzophénone et du phénol, mêlés de produits charbonneux.

Ces résultats, rapprochés des expériences de MM. E. et O. Fisher, qui rattachent l'aurine au triphénylméthane, ont conduit MM. Graebe et Caro à proposer la formule que voici :

$$\begin{array}{l} \quad /\!/ (C^6H^4.OH)^2 \\ C - C^6H^4 \\ \quad \diagdown \; | \\ \qquad O \end{array}$$

Les deux groupes ($C^6H^4.OH$) occuperaient la position para, ce qui rapprocherait l'aurine de la pararosaniline :

$$\underbrace{C\left\{\begin{array}{l} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \\ C^6H^4 \\ | \\ O \end{array}\right.}_{\text{Aurine.}} \qquad \underbrace{C\left\{\begin{array}{l} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4 \\ | \\ AzH \end{array}\right.}_{\text{Pararosaniline.}}$$

On sait en effet que la *paraleucaniline* peut s'obtenir au moyen de l'aurine pure, et, ultérieurement, être transformée en triphénylméthane (MM. Fischer).

Cette manière de voir représente l'aurine comme un phénol divalent, à fonction complexe. Elle établit également certains rapprochements avec les phtaléines.

**Dérivés.** — L'aurine se combine aux bisulfites alcalins.

Elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Elle peut même contracter avec les acides des combinaisons cristallisées dans lesquelles ces derniers figurent à l'état de corps additionnels.

Tel est le composé que l'on obtient en chauffant au bain-marie de l'aurine avec de l'anhydride acétique. Par refroidissement il se forme des cristaux tabulaires incolores, fusibles à $+160^{\circ}$, qui ont pour composition :

$$C^{38}H^{14}O^{6}.C^{8}H^{6}O^{6}.$$

(MM. Graebe et Caro.)

Quand on réduit l'aurine par le zinc, en solution alcaline, il se forme de la *leucaurine*,

$$C^{38}H^{16}O^{6}.$$

Prismes incolores qui ne tardent pas à rougir à l'air.

Cette leucaurine, en présence des chlorures acides, fonctionne comme phénol triatomique.

M. Zulkowsky a obtenu de cette manière les deux éthers suivants :

**Leucaurine triacétique.** — Aiguilles soyeuses, fusibles à $+139^{\circ}$.

**Leucaurine tribenzoïque.** — Plus stable que la précédente.

Par substitution l'aurine peut fournir des dérivés nombreux, comme la

**Tétrabromoaurine,** $C^{38}H^{10}Br^{4}O^{6}$, qui s'obtient en traitant l'aurine en solution acétique par le brome. Lamelles bronzées d'un brun verdâtre.

L'ammoniaque aqueuse donne, à $+150^{\circ}$, la coralline rouge. (Voir plus loin.)

En solution alcoolique, au contraire, le produit formé est de la pararosaniline, transformable en violet Hofmann. (Voir AMMONIAQUES COMPOSÉES.)

## Acide rosolique.

$$\text{Formule} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \quad C^{40}H^{16}O^{6} \\ \text{Atom.} \quad C^{20}H^{16}O^{3} \end{array} \right.$$

Syn. : *Coralline.*

La découverte en est due à Runge.

D'après les travaux de MM. Fischer, ce serait l'homologue supérieur de l'aurine, et il se formerait aux dépens du phénol et du crésylol (deux molécules du premier et une molécule du second).

Dans ce cas on pourrait regarder ce corps comme dérivé par oxydation du *tolyldiphénylméthane* $C^{40}H^{18}$.

De fait, il prend naissance quand on soumet à l'oxydation des mélanges contenant à la fois du phénol et du crésylol, ce qui est le cas le plus ordinaire.

Le nom d'adide rosolique lui a été donné à la suite des travaux de MM. Caro

et Wanklin qui l'ont dérivé de la rosaniline ordinaire par le procédé de M. Griess, c'est-à-dire au moyen de l'acide nitreux.

**Préparation.** — Nombre de chimistes ou industriels se sont occupés de ce produit et bien des procédés de préparation ont été proposés. Le procédé de M. Persoz est celui auquel on donne souvent la préférence. Mais on peut le préparer aussi à partir de la rosaniline et voici, dans ce cas, comment opèrent MM. Graebe et Caro.

On fait une solution de 500 grammes de rosaniline dans 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique, étendu de son volume d'eau. Cette solution brunâtre est ensuite versée dans 150 litres environ d'eau froide, puis on ajoute lentement de l'azotite de sodium tant qu'une goutte du mélange donne sur le papier à filtrer une tache dont le bord est rouge.

Quand ce bord vire au rose, on cesse d'ajouter du nitrate, et l'on porte à l'ébullition. L'azote se dégage et, lorsque ce dégagement est terminé, on filtre puis on laisse refroidir. L'acide rosolique cristallise.

On le purifie en dissolvant dans la soude, saturant de gaz sulfureux, et enfin, dans la solution claire, on déplace l'acide rosolique par un acide minéral.

On réitère plusieurs fois ce traitement et on termine par une cristallisation dans l'alcool dilué.

**Propriétés.** — Cristaux d'un rouge foncé, à reflets métalliques verdâtres, à peine solubles dans l'eau.

Cet acide se dissout bien dans l'alcool, surtout à chaud; soluble aussi dans l'éther et l'acide acétique, il est insoluble dans le sulfure de carbone et la benzine.

Les alcalis le dissolvent avec coloration rouge intense, que les acides ramènent à une teinte jaunâtre.

**Réactions.** — C'est un acide faible dont les propriétés sont voisines de celles de l'aurine.

Il se dissout dans les bisulfites alcalins, circonstances dont on profite dans la préparation pour éliminer les impuretés qui y sont insolubles.

**Dérivés.** — Par réduction (poudre de zinc en solution alcaline), l'acide rosolique passe à l'état d'**acide leucorosolique**, $C^{40}H^{18}O^{6}$, qui, par refroidissement, cristallise en aiguilles blanches.

Cet acide leucorosolique fonctionne comme phénol triatomique. Il donne avec l'acide acétique anhydre un

**Éther triacétique** en longues aiguilles fusibles à $+149^{\circ}$.

Quand on ajoute du cyanure de potassium à une dissolution alcaline d'acide rosolique, celui-ci se décolore et la liqueur contient alors de l'**acide hydrocyanorosolique**, $C^{42}H^{17}AzO^{6}$, qui fonctionne également comme phénol trivalent.

Quant à l'acide rosolique lui-même, c'est un phénol à fonction complexe qui peut fixer quatre molécules d'acide acétique. Il serait alors tétravalent.

Cet **éther tétracétique** cristallise en aiguilles fusibles à $+ 150^{\circ}$. Toutefois la constitution et la fonction chimique de l'acide rosolique ne sont pas encore complètement élucidés, comme il sera facile d'en juger à l'inspection des formules atomiques ci-dessous, proposées par les auteurs qui ont le plus contribué à développer l'histoire chimique de ce produit.

MM. E. et O. Fischer proposent :

$$C^6H^5.OH = C \left\langle \begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^7H^6.OH \end{matrix} \right.$$

ou bien :

$$C^7H^5.OH = C \left\langle \begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix} \right.$$

qui représentent l'acide rosolique comme phénol trivalent.

MM. Graebe et Caro préfèrent les formules suivantes, qui mettent bien en relief les relations d'homologie avec l'aurine, mais présentent l'acide rosolique comme phénol bivalent :

$$C \left\{ \begin{matrix} C^6H^3(CH^3).OH \\ C^6H^4.OH \\ C^6H^4 \\ | \\ O \end{matrix} \right. \quad \text{ou bien} \quad C \left\{ \begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \\ C^6H^3(CH^3) \\ | \\ O \end{matrix} \right.$$

Par substitution l'acide rosolique a donné

**Acide tétrabromorosolique**, $C^{40}H^{12}Br^4O^6$. — On le prépare très simplement en faisant tomber du brome, goutte à goutte, dans une solution acétique d'acide rosolique, puis chauffant pour chasser l'excès de brome et l'acide bromhydrique.

On purifie par cristallisation dans l'acide acétique.

Lamelles brillantes de couleur verte.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

Les réactions et les dérivés sont analogues à ceux de l'acide rosolique lui-même.

---

La coralline donne avec l'ammoniaque une combinaison rouge instable, le rosolate d'ammoniaque, mais quand on chauffe à $+ 150^{\circ}$ on obtient une belle matière colorante rouge, la *coralline rouge* ou **péonine**.

Cette matière, découverte par M. J. Persoz, paraît être l'amide de l'acide rosolique.

De même la coralline jaune, chauffée à $180^{\circ}$ avec de l'aniline, fournit un dérivé anilidé, l'**azuline** (M. Persoz), matière colorante d'un bleu éclatant, etc.

Citons enfin l'**acide xantophénique**, décrit par M. Fol, comme distinct de la coralline. Cette matière colorante s'obtient quand on chauffe le phénol du commerce avec de l'acide arsénique vers $125^{\circ}$.

C'est un corps mal défini et peu étudié jusqu'à présent.

## DÉRIVÉS DU PHÉNOL PAR SUBSTITUTION

Ce groupe est important à la fois par le nombre des corps qui le composent, par l'intérêt qui s'attache individuellement à un grand nombre d'entre eux, et aussi, au point de vue théorique, en ce que leur formation constitue l'un des caractères les plus tranchés du phénol lui-même, et conséquemment de la classe entière des phénols.

En ce qui concerne la nomenclature, nous renvoyons à ce qui a été dit à ce sujet dans les GÉNÉRALITÉS à propos des phénols. Nous nous servirons donc, pour désigner les isomères, des termes *ortho*, *méta*, *para*, qui sont généralement usités.

Et quant aux formules, nous placerons en regard de la formule totale, en équivalents, la formule atomique développée, toutes fois qu'il sera nécessaire ou utile d'indiquer les théories émises par les différents auteurs.

Dans ces conditions, l'orthoserie étant caractérisée par la position (1) et (2), fig. 1, des composés bisubstitués :

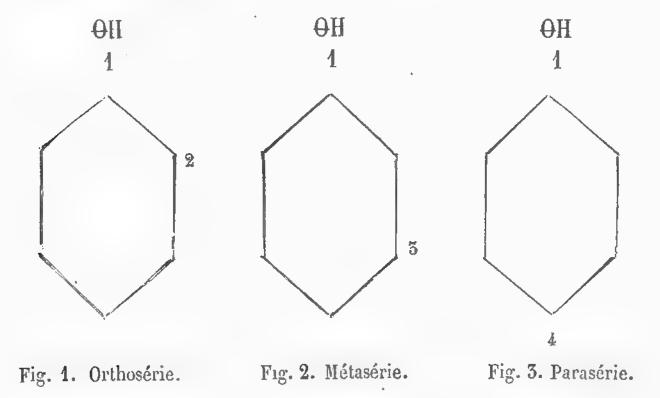



Fig. 1. Orthosérie. Fig. 2. Métasérie. Fig. 3. Parasérie.

La position (1) (3), fig. 2, répond aux composés méta-bisubstitués, la position (1) (4), fig. 3, aux para-dérivés.

L'oxhydryle ΘH, caractérisant la fonction phénol, étant pris comme point de départ, c'est-à-dire occupant la place (1), la place des autres éléments substitués fera connaître la série.

Ainsi qu'on le verra plus loin, ces phénols substitués sont extrêmement nombreux, et chacun d'eux, considéré isolément, fonctionne comme un phénol et fournit des éthers, amides et dérivés de toute espèce.

## Phénols monochlorés.

Form. { Équiv. $C^{12}H^{5}ClO^{2}$
Atom. $C^{6}H^{4}.OH_{(1)}.Cl(\ )$.

On en connaît trois : les ortho, méta et para-chlorophénols.
Ils ont été nettement distingués par MM. Beilstein et Kurbatow.

## Orthochlorophénol.

Syn. : *Chlorophénol* — β.
MM. Beilstein et Kurbatow l'ont obtenu en faisant réagir l'acide azoteux sur l'orthochloroaniline.
MM. Schmidt et Cook y sont arrivés à partir de l'orthonitrophénol.

**Propriétés.** — C'est un corps qui fond à + 7°, et bout à + 175°.
En présence de la potasse fondante, il fournit de la pyrocatéchine.

**Dérivés.** — L'*éther éthylique* bout à + 208°.
L'*éther méthylique* s'obtient soit à partir de l'orthochlorophénol directement, soit au moyen du gaïacol et du perchlorure de phosphore.

L'acide nitrique donne naissance à un certain nombre de dérivés nitrés et chlorés qui seront mentionnés plus loin.

## Métachlorophénol.

Obtenu par MM. Beilstein et Kurbatow au moyen de la métachloraniline.
**Propriétés.** — Il cristallise, et fond à +28°.
Point d'ébullition : +214°.

## Parachlorophénol.

Syn. : *Chlorophenol*—α.
Se prépare soit au moyen de la parachloroaniline (MM. Beilstein et Kurbatow), soit en partant du paranitrophénol (MM. Schmitt et Cook).

**Propriétés.** — Corps fusible à +37°, bouillant à +217°. Densité 1,306 à +20°.
Par la potasse fondante il donne un mélange de résorcine et d'hydroquinone.

**Dérivés.** — Les éthers *méthylique* ou *éthylique* ont été obtenus par M Henry, puis étudiés par MM. Beilstein et Kurbatow.

---

## Dichlorophénols.

Form. { Équiv. $C^{12}H^{4}Cl^{2}O^{2}$
Atom. $\text{Ɵ}^{6}H^{3}.\text{Ɵ}H_{(1)}Cl(\ )Cl(\ )$ }

Étudiés à l'origine par Laurent, ils ont été récemment distingués en plusieurs isomères par divers chimistes. Les auteurs dont nous parlons admettent l'existence de quatre corps répondant à cette formule.

### 1. Dichlorophénol (de Laurent).

Syn. : *Orthoparadichlorophénol.*

On le prépare en faisant agir le chlore sur le phénol (Laurent). Il a été obtenu à l'état cristallisé par M. Fischer.

Aiguilles hexagonales, fusibles à + 43°. Point d'ébullition + 209°.

### 2. Dichlorophénol (de M. Seifart).

Syn. : *Diorthodichlorophénol.*

Cristaux fusibles à +65°, volatils à +220°.

### 3. Dichlorophénol (de M. Hirsch).

Syn. : *Dimétadichlorophénol.*

Longues aiguilles, fusibles à + 55°, volatilisables en prismes de la vapeur d'eau.

### 4. Dichlorophénol (de M. Cahours).

Obtenu par l'action de la baryte sur l'acide dichlorosalicylique.

On ne sait trop s'il diffère des trois précédents.

---

## Trichlorophénols.

Form. { Équiv. $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2}$
Atom. $\text{C}^{6}H^{2}.\text{O}H_{(1)}Cl(\ )Cl(\ )Cl(\ )$

Le plus important a été découvert par Laurent. Un second a été décrit par M. Hirsch.

### 1. Trichlorophénol) (Laurent).

Prend naissance quand on traite l'aniline humide par le chlore, ou encore le phénol par les hypochlorites (M. Hofmann).

**Propriétés.** — Cristaux aiguillés orthorhombiques, fusibles vers $+45^{0}$, volatils vers $+20^{0}$.

Le triphénol est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — Le bichromate et l'acide sulfurique le changent en dichloroquinon (MM. Lévy et Schultz).

Le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique le transforment en chloranile (Laurent).

**Dérivés.** — L'*éther acétique* est un liquide bouillant à $+262^{0}$ (M. Fischer).

L'*éther éthylique* cristallise en prismes qui fondent à $+44^{0}$ et distillent à $+246^{0}$.

On connaît en outre de nombreux dérivés métalliques décrits par Laurent et par Faust.

### 2. Trichlorophénol (M. Hirsch).

A été obtenu au moyen de l'acide nitreux et du *trichloroparaamidophénol*.

Il bout à $+249^{0}$ et forme un sel de baryte cristallisable.

## Pentachlorophénol.

Form. { Équiv. $C^{12}HCl^5O^2$
Atom. $C^6Cl^5.OH$.

Découvert par Erdmann, il a été étudié par Laurent, par MM. Merz et Weith, etc.
Aiguilles fusibles vers +187°.
Les dérivés connus sont peu nombreux jusqu'à présent.

---

## Hexachlorophénol.

Form. { Équiv. $C^{12}Cl^6O^2$
Atom. $C^6Cl^6O$ ou $C^6Cl^5.OCl$.

Ce composé se prépare en faisant réagir le chlore sur la pentachloroaniline, en suspension dans l'acide acétique (M. Carl Langer).

**Propriétés.** — Prismes courts, colorés en jaune brunâtre.
Point de fusion +106°.

**Réactions.** — Il se dissout dans les alcalis.
Chauffé, il se décompose en donnant du chlore.
Il est même attaqué par ébullition prolongée en présence de l'alcool.

---

## Monobromophénols.

Form. { Équiv. $C^{12}H^5BrO^2$
Atom. $C^6H^4.OH_{(1)}.Br( )$.

On connaît les trois isomères ortho, méta et parabromophénol.

## Orthobromophénol.

On l'obtient, mélangé à l'isomère para, quand on fait agir le brome sur le phénol.

On le prépare à l'état pur en traitant l'orthobromaniline par l'acide nitreux (MM. Fittig et Mager).

**Propriétés.** — Liquide bouillant à +195°.

La potasse fondante le transforme en résorcine et pyrocatéchine.

## Métabromophénol.

S'obtient par l'action de l'acide azoteux sur la métabromo-aniline (MM. Wurster et Nölting).

**Propriétés.** — Lamelles fusibles à +33°; bouillant à +236°.

La potasse fondante le transforme en résorcine et pyrocatéchine.

## Parabromophénol.

Le brome agissant, à froid, sur du phénol en solution acétique, donne du parabromophénol (MM. Hübner et Brenken). MM. Fittig et Mager l'ont obtenu également au moyen de la parabromaniline.

**Propriétés.** — Cristaux ayant l'apparence de l'alun.

Point de fusion +64°. Point d'ébullition +236°.

Fondu avec de la potasse il donne de la résorcine.

**Dérivés.** — Nous signalerons, parmi les dérivés du bromophénol, l'*acide bromophénylglycolique* (M. Fritzche), et l'*acide bromophényllactique* (M. Saarbach).

---

## Dibromophéuols.

Form. { Équiv. $C^{12}H^4Br^2O^2$
Atom. $G^6H^3.H\Theta(_1)Br(\ )Br(\ )$.

On en connaît deux.

### 1. Dibromophénol (MM. Cahours et Kœrner).

Ces deux savants l'ont obtenu en faisant réagir les vapeurs de brome sur le phénol.

**Propriétés.** — Cristaux soyeux, fusibles à + 40°. Solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'*éther méthylique* est identique avec le *dibromanisol.*

Le *sel de potasse* cristallise en aiguilles pourpres.

### 2. Dibromophénol (M. Baeyer).

A été obtenu en distillant la tétrabromofluorescéine (v. p. 587) avec l'acide sulfurique concentré.

**Propriétés.** — Lamelles fusibles à + 56°.

---

### Tribromophénol.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{3}Br^{3}O^{2}$.
Atom. . . . . $C^{6}H^{2}.OH_{(1)}Br_{(2)}Br_{(4)}Br_{(6)}$.

Se prépare au moyen du brome et du phénol (Laurent), ou par la distillation de l'acide tribromosalicylique mêlé de sable et d'un peu de baryte (M. Cahours).
Peut s'obtenir encore au moyen du phénol et de la pentabromorésorcine (M. Benedikt).

**Propriétés.** — Aiguilles soyeuses, ou prismes orthorhombiques, fusibles à + 95°.
L'odeur est forte et désagréable.
Les sels sont en général solubles et cristallisent en aiguilles.

Un dérivé remarquable est celui que M. Benedikt, qui l'a découvert, désigne sous le nom de :

## Tribromophénate de brome.

Il se forme quand on traite une solution étendue de phénol par de l'eau de brome saturée. Le précipité bromé est séché d'abord, puis purifié par cristallisation dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

**Propriétés.** — Lamelles jaunes, fusibles vers + 118°.
Insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — Il cède facilement une partie de son brome à un grand nombre de composés aromatiques, aniline, ou phénol par exemple.

Chauffé, il se décompose vers 130°, en donnant de l'*hexabromophénoquinone.*

Les alcalis, à l'ébullition, lui enlèvent du brome et régénèrent le tribromophénol, dont la stabilité relative est très marquée.

Le tribromophénate de brome est isomère avec le tétrabromophénol.

---

## Tétrabromophénol.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^2Br^4O^2$.
Atom . . . $C^6H.OH_{(1)}Br_{(2)}Br_{(3)}Br_{(4)}Br_{(6)}$.

Le tétrabromophénol a été obtenu, d'abord par M. Kœrner, en chauffant en tubes scellés le tribromophénol avec du brome.

On purifie par cristallisation dans l'alcool et finalement on sublime le produit.

Se forme aussi par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le tribromophénate de brome.

**Propriétés.** — Aiguilles groupées concentriquement, fusibles à + 120°.
Très volatil.

**Dérivés.** — Quand on traite, par l'acide chlorhydrique d'abord, une solution de tétrabromophénol dans la potasse, puis qu'on ajoute un excès de brome, on obtient un précipité de

## Tétrabromophénate de brome (M. Benedikt).

On le purifie par cristallisation dans le chloroforme.

**Propriétés.** — Longs prismes jaunes orthorhombiques.

Point de fusion + 121°.

L'ébullition le transforme en tétrabromophénol.

L'acide sulfurique concentré le transforme, à + 150°, en son isomère, le pentabromophénol (M. Benedikt).

---

## Pentabromophénol.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}HBr^{5}O^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{6}.OH_{(1)}Br^{5}$.

On vient de voir comment on le prépare. Il fond vers + 225°.

Soumis à un traitement semblable à celui dont il vient d'être question pour le tétrabromophénol, il donne naissance à un

## Pentabromophénate de brome

$C^{12}Br^{6}O^{2}$ ou $C^{6}Br^{5}.OBr$,

en cristaux jaunes, fusibles à + 128° (M. Benedikt).

Ce composé est analogue à l'*hexachlorophénol* (voy. p. 503), qui, dans ce cas, deviendrait le pentachlorophénate de chlore.

---

## Iodophénols

Formules { Équiv. $C^{12}H^{5}IO^{2}$
{ Atom. $C^{6}H^{4}.OH_{(1)}I_{(\,)}$.

Les dérivés iodés sont beaucoup moins nombreux que les dérivés chlorés ou bromés. On ne connaît guère que quelques dérivés monosubstitués, bisubstitués ou trisubstitués.

## Orthoiodophénol.

A été longtemps désigné sous le nom de *paraiodophénol*. Il a été décrit en premier lieu par M. Kœrner.

Les réactions qui servent à la préparation fournissent habituellement un mélange des trois isomères, ortho, méta et paraiodophénols.

La modification ortho, fusible à + 43°, est remarquable en ce qu'elle donne naissance à la pyrocatéchine, par fusion en présence de la potasse.

## Métaiodophénol.

Prend naissance, en même temps que l'orthoiodophénol et le paroiodophénol, quand on fait réagir l'iode et l'acide iodique sur le phénol (M. Labanow).

Il n'a pas été complètement étudié jusqu'à présent.

Son point de fusion est voisin de + 65°.

Soumis à l'action de la potasse fondante, il donne de la résorcine.

## Paraiodophénol.

Nous avons dit plus haut que cette dénomination doit être réservée au composé connu antérieurement sous le nom d'orthoiodophénol.

C'est un corps qui fond à + 91°. On le prépare le plus souvent au moyen de l'iode et de l'acide iodique.

Il cristallise en aiguilles brillantes qui, par fusion avec la potasse, fournissent de l'hydroquinone.

---

## Diiodophénol.

Formules { Équiv. $C^{12}H^4I^2O^2$
Atom. $C^6H^3.OH_{(1)}I_{()}I_{()}$.

Il a été obtenu, en premier lieu, par MM. Schutzenberger et Sengenwald en faisant réagir le chlorure d'iode sur le phénol.

MM. Hlasiwetz et Weselsky l'ont préparé au moyen de l'oxyde de mercure et de l'iode. Peut-être n'est-il pas identique avec le produit obtenu par MM. Schutzenberger et Sengenwald.

Du moins y a-t-il un écart assez notable entre les points de fusion indiqués pour les deux phénols biiodés.

Celui qu'on obtient par le chlorure d'iode, fond à + 110°, celui de MM. Hlasiwetz et Weselsky, fond à + 150°.

---

## Triiodophénol.

Formule { Équiv. $C^{12}H^{3}I^{3}O^{2}$
Atom. $\mathrm{C}^{6}H^{2}.\Theta H(_{1})I(\ )I(\ )I(\ )$.

Préparé d'abord par Lautemann au moyen de l'acide triiodosalicylique, le triiodophénol a été obtenu par M. Schutzenberger en soumettant le phénol à l'action du chlorure d'iode en excès.

Enfin M. Kœrner l'a également obtenu au moyen de l'acide iodique et de l'iode.

**Propriétés.** — C'est un corps qui cristallise en fines aiguilles radiées.

Son point de fusion est voisin de + 156°.

---

## Nitrosophénol.

Formules { Équiv. $C^{12}H^{5}(AzO^{2})O^{2}$
Atom. $\mathrm{C}^{6}H^{4}.\Theta H(_{1})Az\Theta(_{4})$

On n'en connaît qu'un seul, qui paraît appartenir à la parasérie.

On le prépare en traitant à l'ébullition la *nitrosodiméthylaniline* par de la soude étendue;

Ou encore en faisant réagir sur une solution aqueuse de phénol au trentième, la quantité théorique d'acide nitreux (préalablement absorbé dans de l'acide sulfurique). Il se forme un précipité que l'on redissout dans la plus petite quantité possible d'ammoniaque.

On sature par l'acide carbonique, et on agite avec du noir animal.

Le nitrosophénol est ensuite déplacé par l'acide sulfurique, et recristallisé dans l'éther (M. Ter Meer).

**Propriétés.** — Lamelles d'un brun verdâtre.

Soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, surtout à chaud, avec des colorations variables du vert au brun.

Dans les alcalis, la solution est d'un rouge brun.

La chaleur décompose ce produit vers 130°, avec légère détonation.

**Réactions.** — Le ferricyanure et l'acide nitrique le transforment en paranitrophénol.

L'acide nitreux, en solution éthérée, donne de l'azotate de *paradiazophénol*.

L'acide chlorhydrique et l'étain fournissent du paramidophénol.

Avec l'acétate d'aniline on a obtenu de l'azoxybenzol (M. Jäger).

**Dérivés.** — Le nitrosophénol se combine aux bases.

Le *sel de soude* cristallise en aiguilles rouges retenant deux molécules d'eau.

Le *sel de potasse* est en tables d'un bleu verdâtre.

Le *sel de baryte*, anhydre à + 100°, est en aiguilles rouges très solubles dans l'eau.

---

## Mononitrophénols.

Formules { Équiv. $C^{12}H^5(AzO^4)O^2$
Atom. $\text{G}^6H^4.\text{ӨH}(_1)Az\text{Ө}^2(\ )$.

Les trois modifications ortho, méta et para ont été isolées.

## Orthonitrophénol.

Il a été découvert par M. Hofmann, en mêlant par petites portions le phénol et l'acide nitrique concentré, refroidissant avec soin, puis ajoutant de l'eau et distillant.

Il passe du nitrophénol en gouttes huileuses, qui finissent par cristalliser.

On purifie par recristallisation dans l'alcool ou dans l'éther.

MM. Zincke et Walker l'ont préparé au moyen de l'orthobromonitrobenzine.

On peut aussi verser une partie de phénol dans un mélange de 2 parties d'acide nitrique (D = 1,32) et de 4 parties d'eau.

On sépare la couche huileuse formée, on lave à l'eau, finalement on distille en présence de l'eau (MM. Schmitt et Cook).

On peut enfin traiter le phénol dissous dans l'éther par de l'acide nitreux. Il se forme simultanément du paranitrophénol et de l'azotate de diazophénol (M. Weselsky).

**Propriétés.** — Cristaux prismatiques, d'une couleur jaune paille.

L'odeur est aromatique, et la saveur comme sucrée.

Point de fusion + 45°. Point d'ébullition + 214°.

Il est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

**Réactions.** — Le chlore, le brome, l'iode donnent des produits bisubstitués du phénol, dérivés bromonitrés, iodonitrés, etc.

Les métaux ou les alcalis donnent naissance à des sels, les *nitrophénates* (M. Fritszche), colorés en rouge et qui cristallisent pour la plupart.

**Éthers.** — L'orthonitrophénol se prête à la formation de nombreux éthers.

L'*éther phosphorique* est en aiguilles minces, fusibles à + 126° (MM. Engelhardt et Latschinoff).

L'*éther benzoïque* est en prismes clinorhombiques, fusibles à + 55°.

Parmi les éthers mixtes, on a décrit :

L'*éther méthylique*, fusible à 0°, qui n'est autre que l'anisol nitré ;

L'*éther éthylique*, qui bout à + 258° (M. Groll);

L'*éther isobutylique*, qui bout à + 280° (M. Riess).

On connaît également des dérivés tels que l'acide *nitrophénylglycolique* de M. Fritzsche, etc.

## Métanitrophénol.

S'obtient en traitant la métanitraniline par l'acide nitreux, et séparant au moyen de l'éther.

**Propriétés.** — Prismes d'un jaune de soufre, fusibles à + 96°.
Se décompose à la distillation.
Le métanitrophénol est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude.
Il ne se laisse pas entraîner par la vapeur d'eau.

**Éthers.** — On a décrit :

L'*éther méthylique*. — En aiguilles plates, fusibles à + 38°.
Point d'ébullition + 258° (M. Salkowski).

L'*éther éthylique*. — Fusible à + 34°.
Point d'ébullition + 264° (M. Bantlin).

## Paranitrophénol.

Syn. : *Isonitrophénol.* — *Acide isonitrophénique.*

Il prend naissance, en même temps que l'orthonitrophénol, dans l'action de l'acide nitrique étendu sur le phénol (M. Fritzsche), et il s'en forme d'autant plus que la température à laquelle se fait l'opération est plus basse (M. Golstein).

Le paranitrophénol reste dans le résidu après que l'orthonitrophénol a distillé avec la vapeur d'eau.

On peut encore l'obtenir en dirigeant dans du phénol les vapeurs nitreuses, résultant de la décomposition de l'azotate de plomb. La masse résineuse qui en résulte, épuisée par l'eau bouillante, fournit une solution de paranitrophénol (M. Grimaux). On sature par la soude, et le précipité jaune qui se produit est lavé, recristallisé et décomposé par l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser à nouveau le produit dans l'eau bouillante.

Le paranitrophénol se forme régulièrement en chauffant, avec une solution concentrée de soude, la parabromonitrobenzine ou la paradinitrobenzine (M. Wagner).

**Propriétés.** — Aiguilles incolores, appartenant au système clinorhombique, inodores et de saveur douceâtre.

Point de fusion + 110°. Présente fréquemment le phénomène de la surfusion.

Densité : 1,468.

Ce corps est soluble dans l'alcool.

**Réactions.** — Les agents réducteurs, comme l'acide chlorhydrique et l'étain, le réduisent d'abord à l'état d'amide, que l'oxydation transforme ultérieurement en hydroquinone.

Le brome fournit des dérivés bromonitrés du phénol.

**Dérivés.** — Les dérivés métalliques ou paranitrophénates (*isonitrophénates* de M. Fritsche) se forment avec facilité aux dépens des carbonates. Il se produit ainsi des sels acides qu'il suffit de laver à l'éther pour enlever l'excès de paranitrophénol; le sel neutre reste comme résidu ;

Parmi les éthers du paranitrophénol nous citerons :

L'*éther phosphorique* obtenu au moyen du perchlorure de phosphore. Écailles fusibles à + 148°.

En même temps, il se forme un composé chloré ou *éther chlorhydrique* du paranitrophénol, lequel est identique avec la *benzine chlorée nitrée-α* de M. Jungfleisch.

Ce composé, fusible à + 82°, est susceptible de régénérer, par saponification, le paranitrophénol.

L'*éther benzoïque* fond à + 142° (MM. Morse, Gussefeld et Hübner).

L'*éther méthylique* (M. Cahours) est en prismes fusibles à + 48°.

L'*éther éthytique* forme des prismes fusibles à + 58° (M. Andreæ).

## Dinitrophénols.

Formules $\begin{cases} \text{Équiv. : } C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2 \\ \text{Atom. : } \Theta^6H^3\Theta H\,(_1)\,Az\Theta^2\,(\ )\,Az\Theta^2\,(\ ). \end{cases}$

On connaît quatre ou cinq modifications. La plus anciennement connue a été décrite par Laurent. Trois autres s'obtiennent simultanément quand on chauffe le métanitrophénol avec de l'acide nitrique ($D = 1,37$), à parties égales, puis qu'on sature par la baryte. On sépare les trois dinitrophénates de baryte par l'alcool à 95°, employé à l'ébullition. Deux des sels se dissolvent, le troisième restant insoluble. Les deux sels solubles dans l'alcool sont ensuite séparés au moyen de l'eau (M. Bantlin).

La cinquième modification, initialement désignée sous le nom de *dinitrophénol*-β par MM. Hübner et Schneider, se forme aux dépens de l'acide nitrosalicylique traité par l'acide nitrique (MM. Adlerskron et Schaumann).

### **Dinitrophénol** — α (Laurent)

A l'origine, il était préparé par Laurent au moyen du phénol brut et de l'acide nitrique. Quand l'attaque était terminée, il neutralisait par l'ammoniaque et filtrait à chaud, le sel ammoniacal purifié était ensuite décomposé par addition d'acide nitrique.

On réussit plus facilement en employant du phénol pur (M. Kolbe).

Dans ces temps derniers, M. Willgerodt a montré que l'ébullition, en présence de la potasse caustique, de la dinitraniline fusible à + 175°, fournit le dinitrophénol de Laurent.

**Propriétés.** — Le dinitrophénol de Laurent cristallise en lamelles dans l'alcool; il affecte la forme de prismes droits à base rectangulaire.

La couleur est à peine jaune; la saveur, presque nulle d'abord, devient ensuite très amère.

Le point de fusion est à + 114°.

Il est soluble dans l'eau bouillante, et davantage dans l'alcool.

**Réactions.** — Le brome et les haloïdes donnent des dérivés trisubstitués du phénol.

Le chlorate de potasse de l'acide chlorhydrique ramènent le composé à l'état de chloranile.

Par le cyanure de potassium, on obtient des cristaux peu stables de métapurpurate de potassium, d'un rouge foncé (MM. Oppenheim et Pfaundler).

Le dinitrophénol se combine à la naphtaline en solution dans l'alcool (M. Grüner).

**Dérivés.**—Les *dinitrophénates*—α sont jaunes ou orangés, presque tous solubles dans l'eau. Ils colorent la peau en jaune. Chauffés aux environs de la température de fusion du plomb, ils sont décomposés avec légère détonation.

On les prépareau oyen des bases ou des carbonates (Laurent). Ils retiennent des quantités variables d'eau de cristallisation.

Les cristaux acquièrent parfois un développement très grand, et présentent des formes remarquables, témoin le sel ammoniacal, obtenu par Laurent en aiguilles longues de près de cinquante centimètres, et aussi minces que des cheveux.

Les sels d'un grand nombre de métaux ont été également préparés, presque tous par Laurent, et étudiés par lui avec détails.

**Éthers.** — Parmi les éthers dérivés de ce dinitrophénol on connaît:

L'*éther chlorhydrique* (Laurent et Gerhardt), identique avec la *benzine dinitrochlorée*—α de M. Jungfleisch.

L'*ether carbonique* a été préparé par l'action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique sur l'éther carbonique du phénol.

Cristaux mamelonnés, fusibles à $+125^0$.

L'*éther méthylique* est en longues aiguilles, fusibles à $+88^0$.

L'*éther éthylique* présente la même apparence.

L'*éther propylique* et l'*éther amylique* sont liquides.

L'*éther allylique* est en longues aiguilles, fusibles à $+47^0$.

L'*éther glycérique* est en cristaux, fusibles à $+83^0$.

L'*éther phénylique* cristallise en aiguilles, fusibles à $+71^0$.

Enfin, M. Willgerodt a décrit l'*éther dinitrophénolique* mixte

$$C^{12}H^2(AzO^4)^2[C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2],$$

ou *oxyde de dinitrophényle*, dont la constitution est analogue au précédent, puisqu'il n'y a d'autre différence que la substitution du phénol ordinaire à l'une des deux molécules de dinitrophénol.

Prismes fusibles à $+195^0$.

On pourrait encore signaler les dérivés du dinitrophénol obtenu en présence de la quinine.

Ceux qu'on obtient par réduction au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, etc.

## **Dinitrophénol**—β (MM. Hubner et W. Schneider).

Se forme en même temps que le dinitrophénol de Laurent, et il a été isolé par MM. Hübner et Schneider. On peut encore le préparer en faisant agir l'acide azotique sur l'acide nitrosalicylique(Adlerskrön et Schaumann).

**Propriétés.** — Ce corps cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles

à + 64°. Le chloroforme le dissout facilement et, par évaporation, l'abandonne en longues aiguilles.

**Dérivés.** — Les sels métalliques de ce dinitrophénol ont été moins soigneusement étudiés que ceux du précédent dinitrophénol. Ils sont cependant cristallisables, et doués parfois de couleurs remarquables, comme le dinitrophénate-β de potassium qui est en aiguilles rouges présentant un dichroïsme jaune ou bleu (selon la direction) extrêmement éclatant.

**Éthers.** — Les éthers mixtes éthylique et méthylique ont été décrits par M. Salkowski.

*Éther méthylique.* Aiguilles incolores, fusibles à +118°.

*Éther éthylique.* Aiguilles fusibles à +18°.

## Dinitrophénols (de M. Bantlin).

Nous avons vu qu'ils sont au nombre de trois, et la manière dont on les sépare à l'état de sels de baryte. Ils dérivent du métanitrophénol.

1. L'un d'entre eux est sous forme d'aiguilles jaunes fusibles à +144°.

Le sel de potasse cristallise avec deux molécules d'eau.

Le sel de baryte est en aiguilles brunes peu solubles dans l'alcool.

L'*éther méthylique* cristallise en tables épaisses, fusibles à +118°.

2. Le second, fusible à +134°, cristallise en longues aiguilles soyeuses, qui ne tardent pas à se réduire en poudre grossière. Il n'est pas facile à entraîner à la distillation par la vapeur d'eau.

Le sel de baryte est en aiguilles rouges très solubles dans l'eau.

L'*éther méthylique*, fusible à +70°, cristallise en aiguilles d'un jaune d'or.

3. Le troisième dinitrophénol se présente sous forme d'aiguilles d'un jaune clair, fusibles à +104°.

Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid.

La vapeur d'eau l'entraîne facilement à la distillation.

Le sel de baryte cristallise en aiguilles rouges.

L'*éther méthylique* présente la forme d'aiguilles aplaties fusibles à +96°.

L'*éther éthylique* est en lamelles fusibles à +85°.

---

## Trinitrophénols.

Formule { Équiv. $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$
Atom. $C^6H^2OH(_1)AzO^2(\ )AzO^2(\ )AzO^2(\ )$

Le plus important, de beaucoup, est l'acide picrique, et c'était le seul connu jusqu'à ces derniers temps, où deux isomères ont été décrits parmi les dérivés du métanitrophénol, par l'intermédiaire de deux des dinitrophénols (désignés plus haut sous les numéros 2 et 3).

D'après M. Hepp, l'acide picrique peut s'obtenir en faisant réagir, sur la trinitrobenzine symétrique, le ferricyanure de potassium en solution légèrement alcalinisée par le carbonate de soude.

On en a conclu que l'acide picrique est du diorthoparatrinitrophénol, ce qui, dans la notation atomique, est représenté par

$$C^6H^2OH(_1)AzO^2(_2)AzO^2(_4)AzO^2(_6).$$

Nous nous contenterons, pour distinguer les trois isomères, de regarder l'acide picrique comme le *trinitrophénol—α*, les deux autres composés étant désignés l'un, comme le *trinitrophénol—β*

Et le second, comme *trinitrophénol—γ*.

## **Acide picrique** (de πικρος, amer).

Syn. : *Trinitrophénol-α*, — *Acide carbazotique*, — *Acide chrysolépique*, — *Amer de Welter*, — *Acide nitrophénitique*, — *Amer d'indigo*, etc.

Il a été découvert par Haussmann, en 1788, à partir de l'indigo. Welter, ensuite, l'a extrait de la soie, mais en le confondant encore avec l'acide oxalique, jusqu'à l'époque de Fourcroy et Vauquelin, qui en reconnurent la nature véritable.

Depuis, MM. Chevreul, Liebig, Dumas, Wöhler ont successivement étudié ce composé, mais il faut arriver aux travaux de Laurent pour voir s'établir dans la science des notions définitives sur la nature et la fonction de l'acide picrique, caractérisé désormais comme trinitrophénol.

Les origines de ce produit sont extrêmement variées; quant à son mode de préparation, il revient toujours à faire agir l'acide nitrique sur les corps susceptibles de fournir du phénol.

**Préparation.** — Cette préparation, devenue industrielle, s'effectue de la manière suivante. On fait agir l'acide nitrique sur la combinaison sulfoconjuguée que l'on obtient en chauffant à + 100°, dans des vases en grès, du phénol et de l'acide sulfurique concentré, à parties égales. La combinaison une fois faite, on dissout dans

deux parties d'eau, et l'on verse le tout dans un léger excès d'acide nitrique ordinaire.

On termine la réaction en chauffant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de vapeurs nitreuses.

Le mélange se sépare en deux couches dont l'une, huileuse, se prend en masse par le refroidissement. On égoutte les cristaux, on les transforme en sel de soude et, finalement, on déplace l'acide picrique par l'acide sulfurique.

On purifie par une cristallisation dans l'eau bouillante.

Dans les laboratoires, on fait bouillir l'acide nitrique avec le phénol jusqu'à cessation de vapeurs rutilantes. On concentre et on laisse cristalliser. Les cristaux sont ensuite saturés par l'ammoniaque et le picrate d'ammoniaque cristallisé est décomposé par l'acide nitrique concentré.

**Propriétés.** — L'acide picrique se présente en lamelles jaunes, ou en cristaux prismatiques, appartenant au système orthorhombique.

Il fond à +122°,5. Densité : 1,813 (M. Rüdorff).

Il rougit le tournesol, et jouit de propriétés acides nettement accusées (M. Chevreul).

Il est peu soluble dans l'eau froide : une partie se dissout dans 160 parties d'eau à +5°, dans 81 parties à +20°, dans 25 parties à +80° etc. (M. Marchand).

Il se dissout beaucoup mieux dans l'alcool, l'éther, la benzine, le toluène, etc., et colore facilement les substances organiques azotées.

Chauffé peu à peu, et en petite quantité, il peut être sublimé.

Chauffé brusquement, il détone avec violence.

Il en est de même des picrates.

Au point de vue thermique, la formation des picrates alcalins dégage sensiblement la même quantité de chaleur que celle des azotates correspondants. C'est donc un acide comparable, comme énergie, aux acides minéraux.

**Réactions.** — Le chlore ou le brome le changent en chloranile ou bromanile.

Les réducteurs le changent successivement en :

Amido-dinitrophénol,
Diamido-nitrophénol,
Triamido-phénol (MM. Roussin, Lautemann, Heintzel).

Quand on met en présence, à l'ébullition, une partie d'acide picrique, deux parties de cyanure de potassium et neuf parties d'eau, la masse refroidie devient cristalline, il s'est formé de l'*isopurpurate de potasse*, $C^{16}H^{4}KAz^{5}O^{12}$. La solution de ces cristaux est rouge pourpre.

Le cyanure de sodium donne le sel de soude, et par décomposition on obtient toute une série d'isopurpurates (M. Hlasiwetz) que l'on utilise pour teindre en rouge pourpre la laine et la soie.

Toutefois, les isopurpurates conservent les propriétés explosives de l'acide picrique.

Cette formation des isopurpurates peut servir à caractériser l'acide picrique.

D'autre part, cet acide fournit des combinaisons cristallines avec les carbures d'hydrogène (MM. Fritzche, Berthelot), et même avec le phénol.

Il précipite les alcaloïdes, et sert dans certains cas à effectuer leur séparation (M. Hager).

**Dérivés.** — *Picrates.* — Ils sont très nombreux, cristallisables, de saveur amère, colorés en jaune, et plus ou moins explosifs.

Ils ont été étudiés par Laurent, Dumas, Liebig et par MM. Cary Lea, Marchand, D. Muller, etc.

Le *picrate de potasse,* très peu soluble dans l'eau et surtout dans l'alcool, est souvent employé pour caractériser la potasse en présence de la soude.

Il exige environ 300 parties d'eau, et 800 parties d'alcool pour se dissoudre à la température ordinaire, tandis que le picrate de soude se dissout dans douze parties d'eau sensiblement.

Le *picrate d'ammoniaque* est utilisé en pyrotechnie, il brûle à la manière d'une résine.

Pour les picrates des carbures polyacétylénique (Voy. CARBURES D'HYDROGÈNE).

**Éthers.** — Enfin l'acide picrique forme des éthers. Nous citerons comme exemples :

L'*éther méthylpicrique* (MM. Müller et Stenhouse).

Prismes jaunâtres, fusibles à +78°.

L'*éther méthylique.* Tables clinorhombiques, fusibles à +64° (MM. Friedländer, Salkowski).

Etc.

## Trinitrophénol—β

Quand on soumet le métanitrophénol, ou mieux ses deux dérivés dinitrés (Voy. p. 515, n° 2 et 3), à l'action de l'acide nitrique, on obtient un dérivé trinitré aux dépens de chacun des dérivés dinitrés en question, et même il est probable que le dérivé n° 2 fournit deux isomères de l'acide picrique au lieu d'un seul.

Il se produit en même temps de l'acide oxypicrique.

En tout cas, l'un de ces dérivés trinitrés du phénol a été mieux étudié que l'autre; c'est le trinitrophénol-β. Il paraît se former en plus grande quantité que l'autre isomère moins connu.

On sature par la baryte.

On reprend par l'alcool absolu le sel de baryum, que l'on purifie par cristallisation fractionnée dans l'eau.

**Propriétés.** — Le trinitrophénol—β se présente en petites aiguilles blanches et satinées, fusibles à +60°.

Peu soluble dans l'eau froide, il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

**Dérivés.** — Le *sel de potassium* est en cristaux rouge clair, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum* retient $4(H^2O^2)$ en cristallisant dans l'eau.

Prismes d'un rouge foncé, solubles dans l'eau et l'alcool.

Ce trinitrophénol se combine aussi avec la naphtaline, sous forme d'aiguilles fusibles à +72° ou 73°.

### Trinitrophénol—γ

Ce trinitrophénol s'extrait du produit provenant de l'action de l'acide nitrique sur le métanitrophénol, en profitant de la moindre solubilité du sel de baryte dans l'alcool, ce qui permet de le séparer du précédent; ou, mieux encore, en traitant le dinitrophénol n° 3 (Voy. p. 515) directement par l'acide nitrique, et prolongeant le contact pendant un temps trois ou quatre fois plus long que pour le trinitrophénol—β (environ 36 heures).

**Propriétés.** — Aiguilles blanches, fusibles à +118°.

Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

**Dérivés.** — Le *sel de potassium* cristallise en belles aiguilles rouges très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum* est anhydre. Cristaux jaunâtres peu solubles dans l'alcool.

La combinaison avec la naphtaline cristallise en aiguilles d'un jaune d'or qui fondent vers +100°.

---

## Dérivés chloronitrés du phénol.

Le nombre des dérivés du phénol au moyen d'un seul agent de substitution est déjà considérable, il le devient bien plus encore quand on considère deux ou plusieurs agents entrant simultanément en réaction.

La complexité des phénomènes augmente rapidement, et en même temps le nombre des isomères possibles.

### Phénols monochlorés mononitrés.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Équiv. } C^{12}H^4Cl(AzO^4)O^2 \\ \text{Atom. } C^6H^3OH(_1)Cl(\ )AzO^2(\ ). \end{cases}$$

On connaît quatre isomères répondant à cette formule; nous les rangerons simplement par ordre de décroissance dans les points de fusion.

1. — Syn. : *Orthonitrochlorophénol*, — *Chloronitrophénol-β* (M. Faust).

Ce composé, fusible à +111°, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles opalines.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Les sels de potasse, de baryte, de chaux et d'argent ont été décrits.

On connaît aussi les éthers mixtes suivants :

*Éther méthylique* en aiguilles fusibles à +94° (M. Griess).

*Éther éthylique*. Cristaux fusibles à +77°.

2. — Syn. : *Chloronitrophénol—α* (MM. Faust et Saame).

Étudié également par M. Griess. Il fond à +87°.

Il cristallise en longues aiguilles clinorhombiques, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et le chloroforme.

On connaît des sels de soude, d'ammoniaque, d'argent, de baryte et de chaux.

L'*éther éthylique* mixte est en lamelles fusibles à +42°.

3. — Un troisième isomère est fusible à +70° (MM. Faust et Muller).

4. — Un quatrième chloronitrophénol, fusible vers +39°, a été dérivé de la chloroorthodinitrobenzine (M. Laubenheimer), ou encore du métachlorophénol (M. Uhleman).

Ce sont des prismes fins, colorés en jaune citron.

On connaît les sels de soude et de baryte.

L'*éther méthylique* est en aiguilles aplaties, fusibles à +70°.

## Chlorodinitrophénols.

Formule $\begin{cases} C^{12}H^{3}Cl\,(AzO^{4})^{2}O^{2} \\ \text{Atom. } C^{6}H^{2}\Theta H_{(1)}\,Cl(\,)\,Az\Theta^{2}(\,)\,Az\Theta^{2}(\,). \end{cases}$

Six ont été décrits jusqu'à présent, principalement par M. Petersen.

1. — Un premier chlorodinitrophénol, dérivé de l'acide prussique au moyen du chlorure d'iode, est fusible à +211° (M. Petersen).

Il paraît différer assez notablement des isomères qui viennent après lui.

2. — Un isomère, fusible à +114°, a été décrit par M. Petersen. Son existence a été révoquée en doute par M. Faust.

3. — Un autre fond à +111°. Lamelles jaunâtres solubles dans l'eau bouillante. Soluble dans l'alcool et le chloroforme.

On connaît ses combinaisons avec la soude, la potasse, la magnésie, la chaux, la baryte, l'argent, etc.

4. — Un isomère, fusible à +103°, a été découvert par M. Stenhouse.

5. — Un composé de même formule, cristallisable en fines aiguilles jaunes, clinorhombiques, fusibles à +80°,5, s'obtient dans des circonstances assez diverses.

Les sels de soude, d'ammoniaque, de baryte, de cuivre, de plomb sont connus.

L'*éther mixte éthylique* fond vers +55°.

6. — Enfin un sixième corps, désigné par MM. Engelhardt et Latschinoff sous le nom de β-*orthochlorodinitrophénol*, fond à +69°.

Il se convertit assez facilement, notamment quand on le fait bouillir en présence de l'acide nitrique, en son isomère fusible à +80°,5.

On connaît différents sels de ce chlorodinitrophénol, et en outre l'*éther mixte éthylique*, fusible à +51°.

## Dichloronitrophénols.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Équiv.} & C^{12}H^{3}Cl^{2}(AzO^{4})O^{2} \\ \text{Atom.} & \text{Є}^{6}H^{2}\text{Ө}H_{(1)}\,Cl(\;)\,Cl(\;)\,Az^{2}\text{Ө}(\;) \end{cases}$$

Quatre isomères sont actuellement connus.

1. — Le composé fusible à 125° (M. Seifart), cristallise dans l'éther en beaux prismes rhomboïdaux de couleur jaune.

Il est soluble dans l'alcool et dans le chloroforme.

Il fournit différents sels cristallisables.

L'*éther éthylique* fond à +135°.

2. — Syn. : α-*métadichloronitrophénol*. — Découvert par Laurent et Delbos. Petites lamelles jaunâtres, fusibles à +122°.

Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

On connaît différents sels métalliques, ainsi que l'*éther éthylique*, en prismes aplatis, fusibles à +29°.

3. — Une modification fusible à +106° a été décrite par MM. Petersen et Baehr-Predari.

Aiguilles ou écailles jaunes, ramenées par ébullition en présence de l'acide nitrique à l'état de chlorodinitrophénol, fusibles à 80°,5.

4. — L'existence d'un quatrième isomère, fusible à +95°, a été signalée par

M. Armstrong, qui l'a obtenu comme produit accessoire dans la préparation du corps fusible à + 122°.

### Trichloronitrophénol.

Formule { Équiv. $C^{12}H^2(AzO^4)ClO^2$.
Atom. $\text{Є}^6H\Theta H_{(1)}Cl^3Az\Theta^2$.

M. Faust a décrit l'*éther méthylique* mixte de ce composé pentasubstitué.

Cet éther est en prismes fusibles vers +100°.

---

## Dérivés bromonitrés du phénol.

Leur histoire est analogue à celle des dérivés chloronitrés.

### Bromonitrophénols.

ormule { Équiv. $C^{12}HBr(AzO^4)O^2$.
Atom. $\text{Є}^6H^3,\Theta H_{(1)}Br(\ )Az\Theta^2(\ )$.

On en connaît trois : ils ont été étudiés par MM. Brunck et Tausen, Kœrner, Hallock, etc.

1. — Un bromonitrophénol, fusible à +102° en aiguilles blanches, est soluble dans l'alcool et l'éther.

On connaît plusieurs de ses dérivés métalliques ainsi que l'*éther éthylique* mixte, fusible à +138°.

— 2. Un isomère, fusible à +88°, cristallisé en aiguilles jaunes brillantes appartenant au système clinorhombique.

On connaît le sel de potasse et aussi les éthers mixtes :

*Éther méthylique.* Larges prismes, fusibles à +88°.

*Éther éthylique.* Aiguilles fusibles à +47°.

3. — Un isomère, fusible à +59°,4, a été décrit par M. Laubenheimer. Il cristallise en aiguilles ou prismes jaunes.

Les dérivés métalliques d'argent, de soude, de potasse et de chaux ont également été préparés.

## Bromodinitrophénols.

Formule { Équiv. $C^{12}H^{3}Br(AzO^{4})^{2}O^{2}$.
Atom. $\mathrm{C}^{6}H^{2}.\mathrm{O}H(_{1})Br(\ )Az\mathrm{O}^{2}(\ )Az\mathrm{O}^{2}(\ )$.

On en connaît trois :

1. — Un composé, fusible à +118°,2, a été découvert par Laurent.

Cristaux d'un jaune de soufre, appartenant au système clinorhombique. Peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'alcool, il se dissout facilement dans l'éther. Chauffé brusquement, il peut détoner.

Plusieurs de ses dérivés métalliques ont été obtenus :

2. — M. Kœrner a dérivé de la dibromo-dinitrobenzine un isomère fusible à +91°,5. Il est en lamelles ou en prismes solubles dans l'alcool et l'éther.

L'*éther méthylique* est fusible à +109°,5.

3. — Le dernier composé, fusible à +85°,6, est en cristaux clinorhombiques que l'acide nitrique fumant convertit en acide picrique.

Les sels de potasse, de chaux, de baryte et d'argent sont connus.

L'*éther éthylique* est fusible à +66°.

## Dibromonitrophénols.

Formule { Équiv. $C^{12}H^{3}Br(AzO^{4})O^{2}$.
Atom. $\mathrm{C}^{6}H^{2},\mathrm{O}H(_{1})Br(\ )Br(\ )Az\mathrm{O}^{2}(\ )$.

On en connaît deux :

1. — L'un est fusible à +141°. Il peut se dériver du tribromophénol.

L'*éther méthylique* est fusible à +122°.

2. — L'autre est fusible à +117°,5. Il cristallise en prismes clinorhombiques.

L'*éther méthylique* est fusible à +76°.

---

## Dérivés iodonitrés du phénol.

Ils sont moins nombreux que leurs analogues chlorés ou bromés.
On connaît cependant :

### Iodonitrophénols.

Formule { Équiv. $C^{12}H^4I(AzO^4)O^2$.
{ Atom. $C^6H^3,OH(_1)I(\ )AzO^2(\ )$.

Deux isomères sont décrits :
1. — L'un est fusible à +155° (M. Busch). Il cristallise en petites aiguilles jaunes.

2. — Un isomère, fusible à +92°, cristallise en longues aiguilles jaunâtres (Kœrner, Brunck et Tausen).

### Iododinitrophénols.

On en connaît également deux :
1. — Longues aiguilles, fusibles à +112° (M. Kœrner).

2. — Aiguilles fines, fusibles à +106°.

### Diiodonitrophénols.

Deux isomères connus :
1. — Prismes incolores volumineux, fusibles à +156°,5.

2. — Aiguilles fines, fusibles à +98°.

---

### Iodobromonitrophénols.

Deux modifications ont été décrites :
1. — Prismes clinorhombiques fusibles à +104° (M. Kœrner).

2. — Cristaux incolores, solubles dans l'alcool et dans l'éther (MM. Kœrner, Brunck et Tausen).

---

## Amidophénols.

Formule { Équiv. $C^{12}H^5(AzH^2)O^2$.
Atom. $G^6H^4.OH_{(1)}AzH^2(\ )$.

Nous les classerons ici parmi les dérivés du phénol, ainsi qu'on le fait ordinairement.

On peut aussi envisager les amidophénols comme des *oxyphénolamines*, c'est-à-dire comme des dérivés des phénols diatomiques :

$$\underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Diphénol.}} + AzH^5 - H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^7A^2O^2}_{\text{Amidophénol.}}$$

On connaît les trois phénols ortho, méta et para-amidés.

## Orthoamidophénol,

Découvert par M. Hofmann, étudié ensuite par MM. Schmitt et Cook, par M. Fittica, M. Brunch, M. Groll, M. Forster et autres chimistes. — On le prépare par la réduction du nitrophénol correspondant.

**Propriétés.** — Ce corps cristallise en aiguilles groupées en houppes, et appartenant au système rhomboédrique. Elles se colorent facilement en brun.

Point de fusion +170°.

L'orthoamidophénol est sublimable sans décomposition.

**Dérivés.** — Il fournit un grand nombre de dérivés tels que :

Un **chlorhydrate**,

Un **sulfate**,

Un **acétate** cristallisables.

Des éthers alcooliques susceptibles eux-mêmes de donner naissance à des dérivés variés.

**Éther méthylique** ou *orthoanisidine*, qui correspond au composé décrit par M. Cahours sous le nom d'anisidine, et qui n'est autre que l'éther méthylique du para-amidophénol.

L'orthoanisidine bout vers +230°. Densité à +26° : 1,108. Par oxydation il fournit un corps assez semblable au quinon, et fusible à +138°.

La **méthylanisidine** dérive de l'orthoanisidine par substitution méthylique dans le résidu ammoniacal. C'est une base liquide, bouillant vers +220°, dont les sels cristallisent.

Son isomère, le **diméthylamidophénol**, dans lequel les deux molécules méthyliques sont fixées sur le résidu ammoniacal, a été découvert par M. Griess. Il fournit également des dérivés.

L'**acétylanisidine** (M. Mulhauser) diffère de la méthylanisidine en ce que le groupe méthylique substitué dans le résidu ammoniacal est remplacé par le groupe acétyle.

C'est un liquide qui bout vers +305°.

L'**éther éthylique** de l'orthoamidophénol se forme par réduction de l'orthonitrophénétol (M. Forster).

Composé huileux, bouillant vers +229°.

L'isomère, **éthylamidophénol**, est le composé éthylamidé de l'orthoamidophénol. On le prépare en traitant le corps précédent par l'acide chlorhydrique à +130°.

Tables rhomboédriques, fusibles à +167°,5.

Il forme des sels cristallisables.

Le **diéthylamidophénol** diffère du précédent en ce que le résidu diéthylique $(C^4H^5)^2Az$ remplace le groupe $C^4H^5,Az$ provenant de l'éthylamine.

Corps huileux, bouillant à +220°, dont les sels sont cristallisables.

Tous ces corps, à leur tour, fournissent plusieurs dérivés de fonction variable, neutres, acides ou basiques.

**Méthénylamidophénol**, **éthénylamidophénol**, décrits par M. Ladenburg.

**Uréthane** et **orthoxyphénylurée**, décrits par M. Kalckoff.

**Anisylurée** et **dianisylurée** de M. Mülhaüser.

Et les dérivés sulfurés des urées ci-dessus dénommées, dont l'histoire complète sera présentée ailleurs.

*Anisylsulfo-urée.*

*Dianisylsulfo-urée.*

*Oxyphénylsulfo-urée.*

*Oxyphénylsulfocarbimide*, etc.

## Métamidophénol.

Découvert par M. Bantlin ; se prépare par la réduction du métanitrophénol.

C'est un corps assez instable dont le sulfate, traité par l'azotite de potasse, fournit de la résorcine.

## Paramidophénol.

**Propriétés.** — Lamelles fusibles à +184°, avec commencement de décomposition. Sous l'influence combinée de l'acide chlorhydrique et du chlorure de chaux, il fournit les dérivés chlorosubstitués de la quinone.

Avec le brome, on obtient la quinone (MM. Schmitt et Andresen).

**Dérivés.** — Le paramidophénol donne une série de dérivés parallèles à ceux de l'orthoamidophénol.

Le **chlorhydrate** et l'**acétate** sont des sels cristallisables.

L'**éther méthylique** ou *paranisidine* (*anisidine* de M. Cahours) est fusible à +56° (M. Lossen) et bout à +246° (M. Salkowski).

On connaît en outre :

Une **diméthylparanisidine** (M. Griess). — Lamelles fusibles à +48°.

Un **acétylparamidophénol** (M. Morse). — Fusible à +179°.

Un **diacétylparamidophénol** (M. Ladenburg). — Fusible à +151°.

Des dérivés, acides comme :

L'acide *paramidophénylglycolique* de M. Fritzsche,

Et diverses urées composées:

**Paraoxylphénylurée.**

**Paraoxyphénylsulfo-urée.**

**Paraoxyphénylphénylsulfo-urée** (M. Kalckoff).

Une **uréthane** (M. Grœnwik).

Une **dianisylsulfo-urée.**

Une **sulfocarbimide** (M. Salkowski), etc.

## Diamidophénols.

Form. { Equiv. $C^{12}H^4(AzH^2)^2O^2$
Atom. $C^6H^3.OH_{(1)}AzH^2(\ )AzH^2(\ )$.

Ils proviennent de la réduction des dinitrophénols, étudiés à l'origine par M. Gauhe, puis par M. Hentzel, M. Griess, M. Stuckenberg. On en connaît jusqu'ici deux modifications.

### 1. Orthoparadiamidophénol.

C'est celui de M. Gauhe.

Le chlorhydrate, l'iodhydrate et le sulfate cristallisent bien, mais ils sont peu stables.

### 2. Diorthodiamidophénol.

Dérivé du diorthodinitrophénol. C'est un corps peu stable, dont le sulfate et le chlorhydrate cristallisent en aiguilles.

---

## Triamidophénols.

Form. { Équiv. $C^{12}H^5(AzH^2)^3O^2$
Atom. $C^6H^2.OH_{(1)}AzH^2(\ )AzH^2(\ )AzH^2(\ )$.

Théoriquement, à chaque trinitrophénol devrait correspondre un triamidophénol. A l'heure actuelle, et bien que les auteurs ne soient pas tous d'accord sur la nature du triamidophénol dérivé de l'acide picrique, on ne connaît guère qu'un seul composé répondant à cette formule, qui serait alors le *diorthoparatriamidophénol*, $C^6H^2.OH_{(1)}AzH^2_{(2)}AzH^2_{(4)}AzH^2_{(6)}$.

### Triamidophénol.

Syn. : *Picrammonium.*

C'est M. Heinitzel, à la suite des travaux de MM. Roussin, Beilstein, Lautemann, etc., qui paraît avoir élucidé la nature du triamidophénol dérivé de l'acide picrique, M. Lautemann lui avait donné le nom de *picrammonium.*

Le *chlorhydrate de picrammonium* se prépare au moyen de l'acide picrique réduit par l'acide chlorhydrique et l'étain. Il se forme un chlorhydrate double dans lequel on élimine l'étain au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Le sel est cristallisable, de même que l'*iodhydrate*, le *sulfate* et l'*iodosulfate* (M. Lautemann).

On ne peut pas en isoler la base, qui se colore et se décompose dès qu'on cherche à la déplacer par les alcalis.

Enfin on a décrit, comme dérivés du chlorhydrate de picrammonium au moyen du brome, une *bromodichromazine*, $C^{36}H^{8}Br^{11}Az^{3}O^{14}$, qui fournit un *acide bromodichroïque*, $C^{36}H^{7}Ba^{11}O^{22}$, lequel, en présence de l'amalgame de sodium et de la potasse, fournit de la résorcine.

---

## Chloroamidophénols.

On connaît deux dérivés bisubstitués.

### **Chloroamidophénol**, $G^{6}H^{3}.OH_{(1)}AzH^{2}{}_{(2)}Cl_{(4)}$.

Syn. : *Dérivé-α* (MM. Faust et Saame).
Cristallise en lames blanches inaltérables à l'air.
Le sulfate est aiguillé.

### **Chloroamidophénol**, $G^{6}H^{3},OH_{(1)}Cl_{2})AzH^{2}{}_{(4)}$.

Syn. : *Dérivé-β* (M. Faust).

A ce composé se rattachent :
La *chloroanisidine*, dérivé de l'orthoanisidine
et aussi : l'*acétylnitrochloranisidine*.
L'*acétyldinitrochloranisidine*,
L'*acétyltrinitrochloranisidine*,
Une *sulfo-urée*, etc.

---

## Dichloroamidophénols.

On connaît aussi au moins deux, et peut-être trois *dichloroamidophénols*.

### **1. Dichloroamidophénol**—α (M. Seifart).

Cristallise en lamelles striées, incolores et sublimables.
Point de fusion + 166°.
Le *chlorhydrate* et le *sulfate* cristallisent en aiguilles.

### **2. Dichloroamidophénol**—β (M. Fischer).

Petits cristaux décomposables, surtout en présence de l'air humide.
Le *chlorhydrate* cristallise en lamelles qui se colorent à la lumière.

3. — Un troisième **dichloroamidophénol** serait le composé aiguillé, dérivé par M. Jaeger du nitrosophénol, traité en solution éthérée par l'acide chlorhydrique.
Il est fusible à + 175°.

---

Enfin MM. Schmitt et Andresen ont préparé un **Trichloroamidophénol**, à partir du paramidophénol traité par le chlore.

Ce composé, qui fournit comme dérivé la chloroquinonimide, est peut-être identique avec le trichloroamidophénol obtenu par M. Hirsch par l'action de l'acide chlorhydrique sur la chloroquinonimide.

Ce trichloroamidophénol cristallise en étoiles et fournit des sels également susceptibles de cristalliser.

---

## Bromoamidophénols.

Form. { Équiv. $C^{12}H^{4}Br(AzH^{2})O^{2}$
Atom. $C^{6}H^{3}.OH(_{1})Br(\ )AzH^{2}(\ )$.

Deux isomères sont actuellement connus, ou plus exactement leurs éthers méthyliques. Ils ont été décrits par M. Staëdel et Damm.

1. — L'**éther méthylique** du premier est en prismes fusibles à + 98°. Ce corps donne un chlorhydrate cristallisé.

2. — L'**éther méthylique** du second est un liquide doué de propriétés basiques, et dont les sels cristallisent.

## Dibromoamidophénols.

Form. { Équiv. $C^{12}H^{5}Br^{2}(AzH^{2})O^{2}$
Atom. $\text{C}^{6}H^{2}.\text{O}H(_{1})Br(\ )Br(\ )AzH^{2}(\ )$.

On connaît également deux éthers méthyliques, correspondant à deux dibromoamidophénols.

1. — L'un de ces *éthers méthyliques* est une huile qui forme avec les acides des dérivés cristallisables (MM. Staëdel et Damm).

2. — Le second de ces éthers paraît correspondre à un dibromoamidophénol cristallisé en aiguilles fusibles à $+178^{0}$ (M. Böhmer).

---

## Nitroamidophénols.

Quand la réduction des nitrophénols est incomplète, on obtient des nitroamido phénols, dont on conçoit qu'il existe une grande variété.

### Nitroamidophénol.

Form. { Équiv. $C^{12}H^{4}(AzH^{2})AzO^{4})O^{2}$
Atom. $\text{C}^{6}H^{3}.\text{O}H(_{1})AzH^{2}(_{2})Az^{2}\text{O}(_{4})$

1. — Syn. : *Orthoamidoparanitrophénol, — Acide amidonitrophénique, — Acide nitrophénique.*

La découverte en est due à Laurent et Gerhardt, qui l'ont obtenu en réduisant par le sulfhydrate d'ammoniaque le dinitrophénol correspondant.

C'est un composé qui cristallise en aiguilles hexagonales, d'un brun noirâtre, renfermant 10,4 pour 100 d'eau.

Les *sel de baryum* et de calcium sont en aiguilles rouges.

Le *sels d'argent* est un précipité jaune brun.

L'**éther méthylique** est identique avec la *nitranisidine* de M. Cahours.

L'**éther éthylique** est en aiguilles jaune clair, fusibles à $+97^{0}$ (M. Audrœe).

M. Barbaglia a pu dériver de la métaphénylène-diamine nitrée un amidonitrophénol, fusible à $+134^{0}$, qu'il regarde comme identique avec le composé de Laurent et Gerhardt.

2. — Un **orthoamido-orthonitrophénol** a été obtenu par M. Stuckenberg en partant du dinitrophénol correspondant. Aiguilles rouges, fusibles à $+ 111°$.

Le sulfate est cristallisable.

3. — Un **métaamido-paranitrophénol**, ou plutôt son *éther méthylique*, a été décrit par M. Bantlin, qui l'a préparé au moyen de l'anisol métaparanitré.

4. — Un autre *éther méthylique* d'un **orthoamido-métanitrophénol**, a également été obtenu par M. Bantlin.

## Amidodinitrophénol.

Form. { Équiv. $C^{12}H^{5}(AzH^{2})(AzO^{4})^{2}O^{2}$
Atom. $\text{G}^{6}H^{2}.\Theta H_{(1)}AzH^{2}{}_{(2)}Az\Theta^{2}{}_{(4)}Az\Theta^{2}{}_{(6)}$.

Syn. : *Dinitroamidophénol, — Acide picramique, — Acide dinitroamidophénique, — Acide nitrohématique, — Orthoamidoorthonitroparanitrophénol.*

Il a été découvert par Wöhler, qui l'a d'abord désigné sous le nom d'*acide nitrohématique*. Ce corps a été identifié par M. Pugh avec l'*acide picramique*, obtenu par M. A. Girard au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide picrique.

**Propriétés.** — Ce corps cristallise en tables ou aiguilles d'un rouge grenat, appartenant au système rhomboïdal, solubles dans l'alcool et dans l'éther, presque insolubles dans l'eau.

Point de fusion $+165°$.

L'acide nitrique le ramène à l'état d'acide picrique. L'action prolongée du sulfhydrate d'ammoniaque le transforme en *diamidonitrophénol* (Voy. plus loin).

L'acide nitreux donne naissance au *diazodinitrophénol* (M. Griess). Les réducteurs, autres que le sulfhydrate, peuvent effectuer la transformation de l'acide picrique en acide picramique (Whöler), et même M. Braun a proposé, pour la recherche du glucose, l'emploi de l'acide picrique à l'ébullition en liqueur alcaline. La présence du glucose est rendue sensible par la coloration rouge due à la formation de l'acide picramique.

**Dérivés.** — Les sels de cet acide amidodinitrophénique, ou *picramates*, ont été étudiés principalement par M. A. Girard. Ils sont généralement d'une belle couleur rouge.

Les sels d'ammonium, de potassium et de baryum cristallisent. Les sels de cuivre, de plomb et d'argent sont amorphes.

L'acide picramique donne également naissance à des dérivés éthérés ou analogues.

L'**azotate**, le **chlorhydrate** et le **sulfate** cristallisent.

L'**éther méthylique** est identique avec la dinitranisidine de M. Cahours.

L'**acétyldinitranisidine**, préparée par M. Mühlhaüser, fond à +157°.

L'**éther benzoïque** (MM. Morse, Gussefeldt et Hübner) est fusible à +218°.

Plusieurs dérivés, obtenus au moyen du cyanogène, ont été décrits par M. Griess, qui a fait également connaître :

**Uramidodinitrophénol**, préparé au moyen de l'acide picramique et de l'urée. — Aiguilles jaunes, déflagrant par la chaleur.

**Amido-uramido-nitrophénol**. — Dérivé du précédent au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque. — Aiguilles rouge-brun.

**Amido-carboxamidophénol**. — Aiguilles jaune d'or, qui se forment quand on décompose par l'eau le chlorhydrate de l'amido-uramido-nitrophénol.

Etc.

## Diamidonitrophénol.

Form. { Équiv. $C^{12}H^5(AzH^2)^2(AzO^4)O^2$
{ $\mathrm{C}^6H^2.\Theta H_{(1)}AzH^2_{(2)}AzH^2_{(4)}Az\Theta^2_{(6)}$.

Découvert par M. Griess, qui l'a préparé en prolongeant l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide picrique ; ou mieux, en faisant passer dans une solution ammoniacale d'acide picrique un courant prolongé d'hydrogène sulfuré.

**Propriétés**. — Aiguilles ou lamelles d'un jaune foncé, retenant une molécule d'eau de cristallisation.

Chauffé, il fond d'abord, puis déflagre faiblement.

**Dérivés**. — Les sels métalliques sont peu stables, ils s'oxydent facilement en se colorant en brun.

Le diamidonitrophénol se combine également avec les acides pour donner des sels cristallisés.

Le *chlorhydrate* est en lamelles carrées.

Le *sulfate* en aiguilles jaunâtres. Etc.

## Chloronitroamidophénol.

Form. { Équiv. $C^{12}H^5Cl(AzO^4)(AzH^2)O^2$
{ Atom. $\mathrm{C}^6H^2.\Theta H_{(1)}Cl_{(2)}Az\Theta^2_{(4)}AzH^2_{(6)}$.

Syn. : *Acide nitrochlorophénamique*.

M. Griess a égalemement fait connaître ce corps, qui ensuite a été étudié par M. Armstrong, MM. Faust et Müller, etc.

Aiguilles jaunes retenant $\frac{1}{2}$ ($H^2O^2$), fusibles vers +140° (après avoir perdu leur eau de cristallisation).

L'acide nitreux le transforme en *diazonitrochlorophénol.*

Les sels métalliques sont insolubles et déflagrent par la chaleur.

Le sel d'ammonium et celui de baryum cristallisent.

---

## Dérivés azoïques du phénol.

Nous n'avons pas ici à développer leur histoire. Elle trouvera mieux sa place ailleurs (Voy. Dérivés azoïques).

Les dérivés azoïques des phénols sont en effet des dérivés des amidophénols, lesquels peuvent déjà s'envisager comme des alcalis-phénols.

Une simple énumération suffira donc pour établir à cet égard les relations les plus importantes.

On sait que ce sont les travaux de M. Griess qui ont ouvert la voie et ajouté à la science chimique un chapitre des plus intéressants. En nous bornant à ce qui rentre dans notre cadre, nous trouverons à citer après lui MM. Kœrner, Weselsky et Benedikt, Andreæ, Schmitt et Möhlau, Salkowski, Wallach, Kékulé, Böhmer, Kinish, Schulze, etc.

**Orthoazophénol.**

**Parazophénol.**

**Azoxyphénéiol.**

**Orthodiazophénol.**

**Paradiazophénol.**

**Orthodiazoparanitrophénol.**

**Oxyazobenzol.**

**Phénylène diazophénol.**

**Toluène diazophénol.**

**Azophénine.**

**Acide phénolazobenzoïque**, etc.

Chacun d'eux donnant naissance à de nombreux dérivés.

---

Parmi les dérivés ammoniacaux du phénol devrait figurer encore l'aniline $C^{12}H^7Az$ ou **phénylamine.**

Ce composé, d'importance capitale, sera étudié avec les autres alcalis artificiels; nous ne faisons que le mentionner ici, en renvoyant pour tous les développements que cette question comporte à l'article spécial qui lui sera consacré.

---

## BIBLIOGRAPHIE.


ADLERSKRON ET SCHAUMANN. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 1346.
ADOR ET MEYER. — *Bull. soc. Chim.*, t. XV, p. 244.
ALFRAISE. — *Moniteur Scientif.* (3), 1871, p. 268.
ALEXEJEEF. — *Deût. Chem.*
ANDREAE. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXI, p. 33.
ANDREWS. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 244.
ARMSTRONG. — *Jahresb. Chem.*, 1875, p. 427.
ARMSTRONG. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 68 et 459.
ARMSTRONG. — *Chem. News*, t. XXV, p. 284.
ARMSTRONG. — *Journ. of the Chem. Soc.* (2), t. IX, p. 1112.
ARMSTRONG ET HARROW. — *Journ. of the Chem. Soc.*, 1876, p. 447.
ARMSTRONG ET HARROW. — *Jahresb. Chem.*, 1876, p. 448.
ARZRUNI. — *Jahresb. Chem.*, 1877, p. 547.
AUSTEN. — *Jahresb. Chem.*, 1878, p. 550.
BAEHR-PIEDARI. — *Deut. Chem. Ges.*, 1870, p. 693.
BAEYER. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCII, p. 138.
BAEYER. — *Deut. Chem. Ges.*, 1871, p. 5.
BAEYER. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCII, p. 68, 90, etc.
BAEYER. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCXII, p. 349 et 851.
BAEYER. — *Deut. Chem. Ges.*, t. IV, p. 457, 555 et 658.
BAEYER. — *Deut. Chem. Ges.*, 1871, p. 486.
BAEYER ET BURKHARDT. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCII, p. 111.
BAEYER ET CARO. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 806.
BAEYER ET FRAUDE. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCII, p. 153.
BAEYER ET DREWSEN. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCXII, p. 340.
BAEYER ET HESSERT. — *Deut. Chem. Ges.*, 1877, p. 123.
BANTLIN. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 2100.
BARBAGLIA. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 1259.
BARTH. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 49.
BARTH. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI, p. 93.
BARTH ET SCHRŒDER. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 503.
BARTH ET SENHOFER. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 973.
BARTH ET SCHMIDT. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 1210
BARTHOLDI. — *Ann. de Chim.*, t. XXII, p. 187.
BARTHOLI ET PAPASOGLI. — *Gazzetta chim. ital.*, t. XI, p. 468.
BAUMANN. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1907.
BAUMANN. — *Deut. Chem. Ges.*, 1877, p. 685.
BAUMANN. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1907.
BEILSTEIN. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 2182.
BEILSTEIN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 137.
BELSTEIN ET KURBATOW. — *Deut. Chem. Ges.*, 1872, p. 248.
BEILSTEIN ET KURBATOW. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXVI, p. 39.
BENEDIKT. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 2169.
BENEDIKT. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXCIX, p. 128.
BENNEWITZ. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. VIII, p. 52.
BERTHELOT. — *Chimie fondée sur la synthèse*, t. I, p. 69.
BERTHELOT. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 373.
BERTHELOT. — *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 30.
BERTHELOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1863, p. 466.
BERTHELOT. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 314.
BERTHELOT. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 30.
BORNS. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXXVIII, p. 306.
BRAUN. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCXI, p. 411.
C. BÖHMER. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXIV, p. 449.
BRIEGER. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XVII, p. 134.
BROUGHTON. — *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 212.
BRUNCK. — *Zeitsch. für Chem.*, t. III, p. 302 (Nouv. sér.).

Brunner. — *Deut. Chem. Ges.*, t. IV, p. 984.
Brunnemann. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCII, p. 348.
Buchka. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCIX, p. 261.
Burr. — *Zeitsch. für Chem.*, t. X, p. 164 (Nouv. sér.).
Cahours. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XIII, p. 102.
Cahours. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXV, p. 26.
Cahours. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXVII, p. 464.
Cahours. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. LII, p. 342.
Cahours. — *Comptes Rendus*, t. XXXII, p. 6 et t. XXXIX, p. 257.
Cahours. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. II, p. 274, et t. X, p. 353.
Calvert. — *Journ. of the Chem. Soc.*, 1865, p. 66.
Calvert. — *Bull. Chim. Soc.*, t. IX, p. 208.
Carey-Lea. — *Répertoire de Chimie pure*, 1859, p. 227.
Carey-Lea. — *American Journ. of Sc.*, n. 95.
Carl Langer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 1328.
Caro et Wanklyn. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. V, p. 184.
Chandelon. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVIII, p. 69.
Chevreul. — *Ann. de Chim.*, t. LXII, p. 114.
Church. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXVIII, p. 502.
Clemm. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. I, p. 145 (Nouv. sér.).
A. Commaille. — *Comptes Rendus*, t. LXXXV, p. 1630.
Crumps. — *Chem. News*, t. XX, p. 126.
Dale et Schorlemmer. — *Deut. Chem. Ges.*, t. IV, p. 971.
Dale et Schorlemmer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1871, p. 971.
Dale et Schorlemmer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1870, p. 709 et 1877, p. 1016 et 1602.
Dale et Schorlemmer. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 292.
Degener. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1687.
E. Dollfus. — *Bull. Soc. indust. de Mulhouse*, t. XXXIV, p. 500.
Drebes. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 552.
Dubois. — *Zeitsch. für Chem.*, t. II, p. 705 (Nouv. sér.).
Dumas. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIII, 178.
Dunner. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 465.
Dusart. — *Comptes Rendus*, t. LXIV, p. 859.
Dusart et Bardy. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 155.
Egli. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 817.
Ekstrand. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 713.
Engelhardt et Latschinoff. — *Zeitsch. für Chem.*, t. VI, p. 225 (Nouv. sér.).
Engelhardt et Latschinoff. — *Zeitsch. für Chem.*, t. VI, p. 270.
Erdmann. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXII, p. 272.
Etard. — *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 391.
Ettling. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 87.
Faust. — *Zeitsch. für Chem.*, t. III, p. 717 (Nouv. sér.).
Faust. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXIII, p. 318.
Faust et Saame. — *Zeitch. für Chem.*, t. V, p. 450 (Nouv. sér.).
Faust et H. Muller. — *Deut. Chem. Ges.*, 1872, p. 777.
Fischer. — *Ann. der Chem. und Pharm.* (*Suppl.*), t. VII, p. 180.
Fischer. — *Zeitsch. für Chem.*, t. IV, p. 386 (Nouv. sér.).
Fischer. — *Zeitsch. für Chem.*, t. IV, p. 386 (Nouv. sér.).
Fischer. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XIX, p. 318.
O. Fischer. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCVI, p. 92.
E. et O. Fischer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 463.
Fischli. — *Deutsch. Chem. Ges.*, 1878, p. 1463.
Fittica. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 1536.
Fittig et Mager. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 362.
Fittig et Kiesow. — *Zeitsch. für Chem.*, t. V, p. 33 (Nouv. sér.).
Fittig et Wœlz. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 224.
F. Foll. — *Répertoire de Chimie appliquée*, 1862, p. 279.
Fourcroy et Vauquelin. — *Ann. de Chim.*, t. XXII, p. 303.
Forster. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXI, p. 344.
Fresenius. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. III, p. 877 (Nouv. sér.).
Fresenius. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. V, p. 184.
Friedländer. — *Jahresb. Chem.*, 1879, p. 514.
Frick. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. II, p. 225.

Frisch. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. C, p. 223.
Fritzsche. — *Comptes Rendus*, t. LIV, p. 910.
P. Fritzsche. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XX, p. 288.
Fritzsche. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XX, p. 295.
Fritzsche. — *Bull. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. XVI, p. 11.
Gauhe. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. CI, p. 303.
Gauhe. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 66.
A. Gautier. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, p. 585.
Gerhardt. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXVII, p. 322.
Glutz et Schrauk. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. II, p. 223.
Glutz. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIII, p. 181.
Giacosa. — *Zeitsch. phys. Chem.*, t. VI, p. 43.
A. Girard. — *Comptes Rendus*, t. XXVI, p. 421.
Girard et de Laire. — *Traité des dérivés de la houille*, p. 342.
Goppelsröder. — *Comptes Rendus*, t. LXXXII, p. 1199.
Gosslich. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXX, p. 105.
Grabowsky. — *Deut. Chem. Ges.*, 1871, p. 725.
Graebe et Caro. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXIXV, p. 185.
Graebe et Caro. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1116 et 1348.
Griess. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 249 et 648.
Griess. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 628.
Griess. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 2033.
Griess. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LVII, p. 226.
Griess. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIV, p. 202.
Griess. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIX, p. 286.
Grimaux. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 8.
Groll. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XII, p. 207.
Grœnwik. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 179.
Gruner. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. CII, p. 222.
Guareschi. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXI, p. 142.
Guareschi. — *Deut. Chem. Ges.*, 1872, p. 1055.
Gukassianz. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1179.
Hager. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 50.
Hallock. — *American Chem. Journ.*, t. III, p. 21.
Haussmann. — *Journ. de Phys.*, mars, 1788.
Heintzel. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. C, p. 193.
Heintzelmann. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXC, p. 225.
Henriques. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCXV, p. 321.
Henry. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 411.
Hepp. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 2347.
Herzig. — *Monatsch für Chem.*, t. II, p. 192.
Hessert. — *Deut. Chem. Ges.*, 1877, p. 1445.
Hirsch. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1981.
Hlasiwetz et Weselsky. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 522.
Hodgkinson et Perkin. — *Journ. of the Chem. Soc.*, t. XXXVH, p. 487.
Hoffmeister. — *Zeitsch. für Chem.*, t. VII, p. 191 (Nouv. sér.).
Hofmann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 8.
Hofmann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXV, p. 358.
Hofmann et Buckton. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. C, p. 157.
Hölzer. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXV, p. 462.
Hubner et Schneider. — *Zeitsch. für Chem.*, t. VII, p. 452 (Nouv. sér.).
Hubner et Schneider. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 356.
Hubner et Brenken. — *Deut. Chem. Ges.*, 1873, p. 171.
Hugo Muller. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 251.
Husemann. — *Pharm. Zeitsch. für Russland*, t. X, p. 609.
Jäger. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 895.
Jacobsen. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 1523.
Jungfleisch. — *Thèses de Doctorat, Faculté des sciences*, Paris, p. 186.
Jungfleisch. — *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 17.
Kalckoff. — *Deut. Chem. Ges.*, 1883, p. 374.
Kékulé. — *Comptes Rendus*, t. LXIV, p. 752.
Kékulé. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 352.
Kékulé. — *Zeitsch. für Chem.*, 1867, p. 200.

Kékulé. — *Zeitsch. für Chem.*, t. II, p. 693.
Kékulé et Hidegh. — *Deut. Chem. Ges.*, 1870, p. 234.
Kempf. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. I, p. 402 (Nouv. sér.).
Kingzett. — *Chem. News*, t. XLIV, p. 229.
Kimich. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 1097.
Klepl. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXV, p. 464.
Körner. — *Jahresb. Chem.*, 1875, p. 339.
Körner et Monselise. — *Gazzetta chim. ital.*, 1876, p. 133.
Kœrner, Brunck et Tausen. — *Zeitsch. für Chem.*, t. IV, p. 322 (Nouv. sér.).
Koerner. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVII, p. 197.
Kokscharow. — *Bull. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. XVI, p. 527 .
Kolbe et Lautemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 225.
Kopp.— *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVII, p. 414.
Kopp. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XIII, p. 233.
Koppenhaar. — *Jahresb. Chem.*, 1876, p. 1015.
Kraemer. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXIII, p. 381.
Kramers. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXVIII, p. 331.
Ladenburg. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 1687.
Lassen. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXV, p. 296.
Laubenheimer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 1828.
Laurent. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. III, p. 195.
Laurent. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LXIII, p. 27.
Laurent. — *Revue Scientif.*, t. IX, p. 26.
Laurent et Gerhardt. — *Comptes rendus des trav. de Chim.*, 1849, p. 429.
Laurent et Delbos. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XIX, p. 380.
Lauth et Grimaux. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 107.
Lautemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 299.
Lautemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXV, p. 1.
Leroy et Schulz. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 1429.
Leeds. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 975.
Lesimple. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 217.
Leube. — *Dingler's polyt. Journ.*, t. CCII, p. 208.
Lisbermann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1872, p. 144.
Liebermann et Schwarzer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 800.
Liebig. — *Ann. de Poggendorf*, t. XIII, p. 191.
Liebmann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 1842.
Limpricht et Homeyer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 289.
Link. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 1652.
Linnemann et Zotta. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 62.
Lippmann. — *Zeitsch. für Chem.*, t. VII, p. 284 (Nouv. sér.).
Lippmann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 119, et t. XV, p. 237.
List et Limpricht. — *Comptes Rendus*, t. XXXVIII, p. 556.
List et Limpricht. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XC, p. 190.
Lobanow. — *Deut. Chem. Ges.*, 1873, p. 1251.
F. Marchand. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXIII, p. 363.
Menzner. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIII, p. 175.
Merz et Weith. — *Deut. Chem. Ges.*, 1872, p. 458.
Merz et Weith. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 187.
Michael. — *Comptes Rendus*, t. LXXXIX, p. 355.
Morse. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 232.
Morse, Gussefeld et Hubnert. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCX, p. 328.
Möhlau et Œhmichen. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 84.
Mulder. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLVIII, p. 1.
Mulhauser. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCVII, p. 239.
A. Muller. — *Chem. Centralblatt*, 1872, p. 200.
Munck. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 1596.
Natanson. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 416.
Odermatt. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 2142.
Oppenheim et Faundler. — *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 100.
Otto et de Gruber. — *Zeitsch. für Chem.*, t. III, p. 611 (Nouv. sér.).
Paschke. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. II, p. 418.
Perkin et Duppa. — *Chem. News*, 1861, p. 351.
Petersen. — *Zeitsch. für Chem.*, t. IV, p. 377 (Nouv. sér.).

Petersen. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXVI, p. 186.
Petersen et Baehr-Predari. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVII, p. 154 et 125.
Phipson. — *Comptes Rendus*, t. LXXIII, p. 467.
Pieschel. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXV, p. 295.
Pollacci. — *Gazetta chim. ital.*, t. IV, p. 8.
Post. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCV, p. 38.
Post et Brakebuscr. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCV, p. 94.
Post et Mertens. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 1552.
Praten. — *Deut. Chem. Ges.*, t. IV, p. 970.
Prevost. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. IV, p. 379 (Nouv. sér.).
Prud'homme. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 339.
E. Pugh. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVI, p. 83.
Radzizewski. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 1144.
Riche. — *Répertoire de Chimie pure*, 1862, p. 13.
Riess. — *Deut. Chem. Ges.*, 1870, p. 780.
Robiquet. — *Journ. de Pharm.* (3), t. XIII, p. 44.
Romei. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 120.
J. Roht. — *Bull. Soc. indust. de Mulhouse*, t. XXXIV, p. 489.
Ross Garrick. — *Zeitsch. für Chem.*, t. V, p. 549 (Nouv. sér.).
H. Rose. — *Deut. Chem. Ges.*, t. V, p. 41.
Roussin. — *Bull. Soc. Chim.*, 1861, p. 60.
Rudorf. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 251.
Runge. — *Ann. de Poggendorf*, t. XXI, p. 69 et t. XXXII, p. 308.
Saarbach. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXI, p. 157.
Salkowski. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 1595.
Salkowsky. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 156.
Schiaparelli. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 1204.
Schiff. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXVIII, p. 171.
Schmidt. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 129.
Schmitt. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XIX, p. 317.
Schmidt et Cook. — *Deut. Chem. Ges.*, 1868, p. 66.
Schmidt et Cook. — *Kékulé's Lehrbuch*, t. III, p. 62.
Schmitt et Andresen. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXIII, p. 173 et 435.
Schoonmaker et van Mater. — *American Chem. Journ.*, t. III, p. 185.
Schutzenberger. — *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 102.
Schunck. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIX, p. 7.
Schröder. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 563.
Schwarze. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. X, p. 233.
O. Seifart. — *Zeitsch. für Chem.*, t. V. p. 449 (Nouv. sér.).
Sengenwald. — *Comptes Rendus*, t. LIV, p. 197.
Senhofer. — *Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. CLVI, p. 102.
Senhofer. — *Wien. Acad. Berichte*, 1878, p. 677.
Serugham. — *Proced. of the Roy. Soc.*, t. VII, p. 19.
Sichilone. — *Gazzetta chim. ital.*, 1882, p. 108.
A. Smith. — *Chem. Gazette*, 1858, t.
Smith et Peirce. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 35.
Solommanoff. — *Zeitsch. für Chem.*, p. 294 (Nouv. sér.).
Staedel et Damm. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 838.
Staedeler. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXVII, p. 32.
Staedeler. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIV, p. 295.
Stebbins. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 43.
Stenhouse. — *Philos. Magazine* (4), t. VIII, p. 363.
Stenhouse. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LVII, p. 84.
Stenhouse. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 91.
Stenhouse et H. Muller. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCVII, p. 255.
Stuckerberg. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCV, p. 79.
Ter Meer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 623.
Tiemann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 668.
Tommasi. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 1834.
Tollens. — *Comptes Rendus*, t. XVII, p. 517.
Tschelnitz. — *Wien. Acad. Berichte*, t. XXIII, p. 269.
Uhlemann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1161.
Uhlemann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1161.

Von Niederhausen. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 1119.
Von Pechmann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 1608.
Von Pechmann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 1860.
Ed. Wagner. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXVII, p. 199.
Wagner. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 77.
Wallach et Belli. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, 525.
Wallach et Kiepenhauer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 2617.
Wallach et Schultze. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 3020.
Watts. — *Dict. of Chem.*, t. IV, p. 594.
Weber et Klein. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 640.
Weddige. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXI, p. 127.
Weinhold. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIII, p. 58.
Welter. — *Ann. de Chim.* (An VII), t. XXIX, p. 301.
Weselsky. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 98.
Wichelhaus. — *Deut. Chem. Ges.*, 1871, p. 248.
Willgerodt. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 2632.
Williams. — *Zeitsch. für Chem.*, t. VII, p. 302 (Nouv. sér.).
Wœhler. — *Ann. de Poggendorf*, t. XIII, p. 488.
Wœlz. — *Zeitsch. für Chem.*, t. VII, p. 353 (Nouv. sér.).
Wurtz. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XXV, p. 111.
Wurzter et Nölting. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 905.
Zander. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXCVIII, p. 25.
Zervas. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIII, p. 342.
Zincke et Walker. — *Deut. Chem. Ges.*, 1872, p. 116.
Zulkowsky. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXCIV, p. 714; t. CCII, p. 179.

# CHAPITRE II

## HOMOLOGUES DU PHÉNOL

Les phénols homologues du phénol ordinaire présentent évidemment le même degré de saturation, avec une complexité plus grande dans la molécule, complexité inséparable de la nature du carbure qui sert de point de départ.

Les isoméries des carbures entraînent donc des conséquences du même ordre parmi les phénols.

A chaque formule totale correspondront par suite plusieurs phénols et non un seul, sans parler des *alcools aromatiques* dont il a été question dans les alcools proprement dits (Voy. ALCOOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS, p. 157 et suiv.).

### § I

## CRÉSYLOLS

$C^{14}H^{8}O^{2}$.

Syn. : *Phénols crésyliques*. — *Crésols*, — *Hydrates de crésyle*.

On pourrait aussi les désigner sous le nom de *méthylphénols*, car ce sont en effet les homologues supérieurs du phénol. En qualité de dérivés bisubstitués de la benzine, ils peuvent exister sous trois modifications isomériques et prennent simultanément naissance dans beaucoup de réactions.

C'est seulement dans ces temps derniers que l'on a nettement distingué entre eux les trois isomères.

Extraits du goudron de houille par MM. Wiliamson et Fairlie. Ils ont été obtenus synthétiquement d'abord par M. Griess, en faisant bouillir avec de l'eau l'azotate de diazotoluène.

M. Wurtz les a ensuite préparés par la fusion potassique du sel sulfoconjugué correspondant.

Et, tout récemment, MM. Friedel et Crafts ont aussi obtenu un crésylol en faisant passer de l'oxygène dans un mélange de toluène et de chlorure d'aluminium.

Les trois isomères ont été pour la première fois distingués et décrits isolément par MM. Engelhardt et Latschinoff, qui les ont désignés par les trois lettres α, β, γ, sans se préoccuper de leur place dans les trois séries ortho, méta, para.

Cette place a été déterminée, peu de temps après, par M. Barth, qui a montré que l'*α—crésol* de MM. Engelhardt et Latschinoff donne, par oxydation en présence de la potasse fondante, de l'*acide paraoxybenzoïque*,
tandis que le β-*crésol*, donne de l'*acide salicylique* ou *orthoxybenzoïque*,
et le γ-*crésol*, de l'*acide métaoxybenzoïque*.

Les crésylols fixent l'acide carbonique, en présence du sodium, comme le phénol ordinaire, et donnent naissance à un mélange d'acides *oxytoluiques* ou *carbocrésyliques*, ou encore *crésotiques* (MM. Engelhardt et Latschinoff), retrouvés ensuite par M. Schall dans les produits de l'action combinée du tétrachlorure de carbone et de la soude sur les crésylols.

Le chloroforme en présence de la soude donne des *aldéhydes crésotiques* (MM. Tiemann et Schotten), etc.

Le perchlorure de fer les colore en bleu violet.

## ORTHOCRÉSYLOL

$$\text{Formule}\begin{cases}\text{Équiv. } C^{14}H^{8}O^{2}\\ \text{Atom. } C^{6}H^{4}\begin{matrix}/OH\ (1)\\ \backslash CH^{3}(2)\end{matrix}\end{cases}$$

Syn. : *Orthocrésol.* — β-*Crésol.*

Il n'a été préparé à l'état de pureté que par M. Kékulé, qui l'a obtenu, en 1874, par la décomposition du *sulfate de diazoorthotoluène*, ou encore par celle du *carvacrol* au moyen de l'anhydride phosphorique. Il se dégage en même temps du propylène (Voy. p. 559). L'éther phosphorique de l'orthocrésylol est ensuite décomposé par la potasse.

L'orthocrésylol se rencontre dans le goudron de houille (M. Ihle) et dans les produits de putréfaction des matières albuminoïdes (M. Baumann).

**Propriétés.** — Cristallise en prismes fusibles à + 31° bouillant à 185°-186°.

L'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique fournit les dérivés chlorosubstitués de la *toluquinone*.

**Dérivés.** — Les éthers n'ont pas encore été étudiés à l'état de pureté.

Les dérivés les plus intéressants sont fournis par l'acide phtalique.

**Orthocrésolphtaléine** (MM. Baeyer et Fraude).

Elle se prépare en chauffant l'orthocrésylol avec l'anhydride phtalique à +125° en présence du bichlorure d'étain. L'excès de crésylol est ensuite éliminé par un courant de vapeur d'eau surchauffée, puis on dissout dans une lessive de soude, enfin on précipite par l'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser dans l'alcool dilué. MM. Baeyer et Fraude lui donnent pour formule

$$\begin{matrix}C^{6}H^{4}=C[CH^{3}.OH-CH^{3}]^{2}\\ |\quad\quad | \\ CO-O\end{matrix}$$

qui correspond avec la fonction diphénolique conservée par cette phtaléine.

*Propriétés.* — Elle se présente en croûtes cristallines rougeâtres, fusibles vers +214°, à peine solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

**Dérivés.** — On connaît deux éthers diacides de cette phtaléine :
L'*éther diacétique* est amorphe. Point de fusion + 75°.
L'*éther dibenzoïque* cristallise en prismes fusibles vers + 196°.
Par substitution on a préparé :

**Phtaléine bibromée**, $C^{44}H^{16}Br^2O^8$, obtenue par l'action du brome sur la solution alcoolique de la phtaléine.
Cristaux fusibles à +255°.

Quand on fait réagir le brome en grand excès, on obtient en outre un *acide bromé* de formule $C^{30}H^{11}BrO^8$, en aiguilles fusibles à +228°.
Cet acide donne lui-même naissance à des sels cristallisables et à des dérivés tels qu'un chlorure $C^{30}H^{10}Br.ClO^6$, etc.

## Phtaline de l'orthocrésylol (MM. Baeyer et Fraude).

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Équiv.} & C^{44}H^{20}O^8 \\ \text{Atom.} & C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH[C^6H^3.OH.CH^3]^2 \\ CO^2H \end{matrix} \right. \end{cases}$$

On l'obtient en faisant bouillir avec de la poudre de zinc une solution alcaline de la phtaléine ci-dessus.

*Propriétés.* — Petites aiguilles fusibles à + 218°.
S'oxyde facilement pour repasser à l'état de phtaléine.
L'acide sulfurique la transforme en phtalidine.

**Dérivés.** — *Éther diacétique* en petits cristaux fusibles à +140°.

**Phtaline bibromée**, $C^{44}H^{18}Br^2O^8$. Cristaux fusibles à +236°.

## Phtalidine de l'orthocrésylol (MM. Baeyer et Fraude).

Résulte du traitement de la phtaline par l'acide sulfurique concentré.
On précipite par l'eau.

*Propriétés.* — Masse amorphe d'un jaune verdâtre, soluble dans l'éther avec fluorescence verte.
Les solutions alcalines sont brunes et s'oxydent en donnant naissance à la

## Phtalidéine de l'orthocrésylol (MM. Baeyer et Fraude).

Corps amorphe d'un rouge brun, soluble dans l'acide sulfurique avec coloration en violet foncé.

# MÉTACRÉSYLOL

Formule { Équiv. $C^{14}H^8O^2$
Atom. $\text{C}^6H^4\begin{cases}\text{OH}_{(1)}\\ \text{CH}^3_{(3)}\end{cases}$

Syn. : *Métacrésol, — γ-Crésol.*

MM. Engelhardt et Latschinoff ont obtenu ce corps à l'état pur en soumettant le thymol à l'action de l'acide phosphorique.

D'après MM. Tiemann et Schotten, les proportions les plus avantageuses sont environ une partie du thymol pour trois parties d'anhydride phosphorique.

Il se dégage du propylène. Et l'on a vu plus haut que M. Kékulé s'est servi de la même réaction pour tirer l'orthocrésol du carvacrol, isomère du thymol. Le résidu de l'opération est ensuite soumis pendant quelques instants à l'action de la potasse fondante. On reprend par l'eau, on acidule par l'acide chlorhydrique et l'on agite avec l'éther, qui enlève le métacrésylol.

**Propriétés.** — Liquide incristallisable, bouillant à +201°.

## DÉRIVÉS.

Les dérivés ont été étudiés par MM. Engelhardt et Latschinoff, qui ont décrit :

L'**acide sulfométacrésylique**, dont les sels de baryum et de potassium sont cristallisables.

L'**éther benzoïque**, en cristaux fusibles à +38°.
Point d'ébullition vers +300°.

L'**éther éthylique** mixte, bouillant vers +190°. Etc.

# PARACRÉSYLOL

Form. { Équiv. $C^{14}H^8O^2$
Atom. $\text{C}^6H^4\begin{cases}\text{OH}_{(1)}\\ \text{CH}^3_{(4)}\end{cases}$.

Syn. : *Paracrésol. — α-Crésol.*

C'est le mieux connu des trois. Il forme la partie principale de la *créosote*, ou *crésol de la créosote.*

M. Baumann l'a retrouvé dans l'urine des herbivores, et dans les produits de putréfaction de l'albumine.

**Propriétés.** — Ce corps cristallise en prismes incolores dont l'odeur rappelle à la fois celle du phénol et celle de l'urine.

Point de fusion + 36°. Point d'ébullition + 202°.

Peu soluble dans l'eau, il se dissout assez facilement dans l'ammoniaque, mais difficilement dans le carbonate d'ammoniaque.

**Réactions.** — L'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse ne donnent pas de dérivé quinonique.

Le perchlorure de phosphore le transforme en parachlorotoluène.

L'acide sulfurique donne deux acides sulfoconjugués (MM. Armstrong et Field).

## ÉTHERS

Ils ont été étudiés par M. Fuchs et MM. Engelhardt et Latschinoff.

**Éther acétique.** — Liquide jaunâtre, bouillant à + 210° (M. Fuchs).

**Éther benzoïque.** — Tables hexagonales, fusibles à + 70°. MM. Engelhardt et Latschinoff.

**Éther éthylique.** — Liquide aromatique bouillant à + 188°. Densité : 0,8744 (M. Fuchs).

Un **Éther phosphorique neutre**, fusible à + 69°, a également été préparé par Mlle Anna Wolkow.

## DÉRIVÉS

On connaît deux dérivés bromés.

**Monobromoparacrésol.** — $C^{14}H^7BrO^2$ (MM. Vogt et Henninger). Fusible à + 18°. Bouillant à + 220°.

**Tétrabromoparacrésol.** — $C^{14}H^4Br^4O^2$ (MM. Baumann et Brieger). Lamelles brillantes fusibles à + 110°.

S'obtient par l'action ménagée de l'eau de brome sur le paracrésol. Si l'on met le brome en excès, le produit se convertit en *tribromophénol.*

### **Nitroparacrésol.** — $C^{14}H^7(AzO^4)O^2$ (M. Wagner).

Peut s'obtenir par l'action directe de l'acide azotique à froid sur le paracrésol (MM. Armstrong et Thorpe).

Aiguilles jaunes, fusibles à + 33°.

Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Les sels alcalins cristallisent.

### **Dinitrocrésol.** — $C^{14}H^6(AzO^4)^2O^2$.

Aiguilles jaunes, fusibles à + 84°. — Peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Les sels métalliques cristallisent.

### **Trinitrocrésol.** — $C^{14}H^5(AzO^4)^3O^2$.

Découvert par Fairlie, étudié depuis par Duclos et par MM. Beilstein, Kellner, Liebermann, etc. Il porte aussi le nom d'acide *trinitrocresylique.*

Ce composé cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à + 105°.

Détone à une température peu élevée.

Les sels d'ammoniaque et de potasse sont solubles dans l'eau. Par réduction au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque on obtient le *dinitroamidocrésol,* fusible à 151° et dont les sels sont peu solubles dans l'eau.

### **Phtaléine du paracrésylol.**

$$\text{Form.}\left\{\begin{array}{l}\text{Équiv. } C^{14}H^{16}O^{6}\\ \text{Atom. } \begin{array}{c} C^6H^4 - C \\ | \qquad\quad | \\ CO - O \end{array} \left\langle \begin{array}{l} C^6H^3(CH^3) \\ C^6H^3(CH^3) \end{array} \right\rangle O\end{array}\right.$$

Elle a été découverte par MM. Baeyer et Drewsen, qui lui attribuent la formule atomique ci-dessus, laquelle diffère beaucoup de celle de la phtaléine de l'orthocrésol. On voit en particulier, d'après cette formule, que la fonction phénolique a complètement disparu.

**Propriétés.** — Lamelles ou prismes orthorhombiques, fusibles à + 246°, insolubles dans la potasse et les acides étendus. Solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

MM. Baeyer et Drewsen ont également fait connaître non pas la *phtaline du paracrésylol*, mais son *anhydride* $C^{44}H^{14}O^6$, en cristaux fusibles à + 210°.

---

Aux divers crésylols se rattachent des éthers sulfhydriques ou *mercaptans* correspondants (*thiocrésylols*) et quelques composés analogues.

1. **Mercaptan orthocrésylique**. — $C^{14}H^6(H^2S^2)$ (MM. Hübner et Post). Lamelles brillantes, fusibles à + 15°, bouillant à + 188°.

2. **Mercaptau métacrésylique**.— Liquide réfringent, bouillant vers 190°.

3. **Mercaptan paracrésylique**. — (M. Otto). Lamelles incolores fusibles à + 43°, bouillant à + 188°.

L'acide sulfurique le colore en bleu, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

On connaît en outre divers composés plus riches en soufre dérivés du paracrésylol $C^{28}H^{14}S^2$ et $C^{28}H^{14}S^4$ (MM. Otto et Schiller). — Le premier paraît correspondre à l'éther crésylique $C^{28}H^{14}O^2$, ou dicrésylique. Il est fusible à + 56° et distille sans décomposition.

§ II

# XYLÉNOLS

Form. { Équiv. $C^{16}H^{10}O^2$
Atom. $C^8H^{10}O$ ou $C^6H^3.(CH^3()CH^3()OH()$

Syn. : *Xénols*. — *Hydrates de xylényle*. — *Diméthylphénols*.

Ce groupe comprend les phénols monoatomiques dérivés des divers *xylènes* ou *diméthylbenzines*. En vertu des considérations développées à propos des carbures d'hydrogène, ces diméthylbenzines présentent des isoméries caractérisées par les dénominations *ortho*, *méta*, *para* (V. CARBURE D'HYDROGÈNE).

On admet donc l'existence de trois xylènes ou :

Orthodiméthylbenzine.

Métadiméthylbenzine.

Paradiméthylbenzine.

Chacun de ces xylènes peut donner naissance à un ou plusieurs phénols monoatomiques. C'est pourquoi, dans les formules atomiques, on s'occupe de determiner la position des deux groupes méthyles. Celle de l'orhydryle restant souvent indécise.

Ce n'est pas tout, en dehors des diméthylbenzines ou xylènes on connaît un carbure isomère, l'*éthylbenzine*, duquel on peut aussi dériver des phénols dans lesquels la substitution des éléments de l'eau fournit par rapport à l'éthylène des composés

isomères se rattachant aux trois séries ortho, méta, para, indiquées ci-dessus. On voit la complexité des phénomènes prévus par la théorie et le nombre considérable des phénols isomères qui peuvent en résulter.

En se bornant aux faits actuellement acquis, on admet quant à présent l'existence de quatre phénols, dérivant des xylènes proprement dits, ou diméthylbenzines, et de deux phénols se rattachant à l'éthylbenzine $C^{12}H^{6}(C^{4}H^{4})$. Ces deux phénols peuvent être considérés comme les dérivés éthyliques du phénol ordinaire et désignés sous le nom d'*éthylphénols*. Le phlorol paraît être l'un de ces deux composés.

## ORTHOXYLÉNOL

Form. { Équiv. $C^{16}H^{10}O^{2}$.
Atom. $C^{6}H^{3}(CH^{3}{}_{(1)})(CH^{3})_{(2)}OH_{(4)}$.

Syn. : *Orthoxénol* (M. Jacobsen).

S'obtient par la fusion potassique du sulfoorthoxylénate de potasse. On déplace par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse et on agite avec de l'éther, qui dissout le phénol.

**Propriétés.** — Longues aiguilles, ou octaèdres volumineux fusibles à $+61^{0}$. Point d'ébullition $+ 225^{0}$.

### DÉRIVÉS

Le *sel de soude* cristallise en aiguilles soyeuses.

*L'orthoxylénol* se dissout dans l'acide sulfurique en donnant un *acide sulfoconjugué* qui colore le perchlorure de fer en bleu violacé. Cet acide sulfoconjugué donne des sels cristallisables avec la soude, la baryte, les oxydes de cuivre et de zinc.

On connaît aussi le **tribromoorthoxylénol** $C^{16}H^{7}Br^{3}O^{2}$, qui cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles à $+ 169^{0}$.

## MÉTAXYLÉNOLS

Form. { Équiv. $C^{16}H^{10}O^{2}$.
Atom. $C^{6}H^{3}(CH^{3}{}_{(1)})(CH^{3})_{(3)}OH($.

Syn. : *Métaxénols*.

On en connaît deux, dont l'un, incristallisable, a été obtenu primitivement par

M. Wurtz, en même temps qu'un paraxylénol, en soumettant à l'action de la potasse fondante l'acide sulfoxylénique brut tiré du goudron.

Le second, cristallisable, a été découvert par MM. Fittig et Hoogewerff, qui l'ont préparé à partir du mésitylène, ce qui l'a fait ranger dans la métasérie. Ce corps doit être rapproché du mésitol, ou mésitylénol $C^{18}H^{12}O^2$ formé au moyen du mésitylène, sans altération de la molécule de ce carbure (V. p. 554).

## 1. — Métaxylénol solide

Obtenu d'abord par fusion potassique du sulfomésitylénate de potasse, par MM. Fittig et Hoogewerff. Il se forme simultanément du carbonate de potasse par destruction de l'une des molécules méthyliques.

M. Jacobsen l'a depuis préparé au moyen d'un sulfométaxylénate de potasse.

**Propriétés.** — Lamelles, ou longues aiguilles soyeuses, fusibles à + 74°,5. Point de fusion 212°-216°.

### DÉRIVÉS

On connaît comme dérivé le **Dibromométaxylénol** $C^{16}H^8Br^2O^2$, qui cristallise dans l'alcool en grandes lames d'un beau jaune, fusibles à + 176°.

Ce corps, insoluble dans l'eau, est très soluble dans l'alcool bouillant.

## 2. — Métaxylénol liquide

Découvert par M. Wurtz, comme on l'a dit plus haut, il a été ensuite préparé par M. Lako, mais toujours à l'état impur.

On l'obtient pur, d'après M. Jacobsen, en employant uniquement l'un des deux acides sulfométaxyléniques qu'il a étudiés et séparés. C'est l'acide qui cristallise le plus facilement. Par fusion potassique il donne le métaxylénol liquide.

**Propriétés.** — C'est un corps incolore, très réfringent, que le froid ne parvient pas à congeler. Densité à 0° : 1,0362.

Il bout à + 211°,5.

Peu soluble dans l'eau, il se mêle en toute proportion avec l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — C'est le seul des xylénols que la solution de perchlorure de fer colore en bleu.

Fondu en présence du sodium, il absorbe l'acide carbonique et donne naissance à un acide à fonction mixte (M. Wroblewski).

Malheureusement le produit reste indéterminé, le métaxylénol employé étant impur.

### DÉRIVÉS

On a préparé au moyen du métaxylénol liquide :

Un *métaxylénolate de sodium* soluble;

Un **éther acétique** $C^{16}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$, bouillant à + 226°;

Un éther mixte **méthylmétaxylénolique** $C^{16}H^{8}(C^{2}H^{4}O^{2})$. Liquide bouillant à + 192°;

Deux **acides sulfométaxylénoliques**, isomères, etc.

Parmi les dérivés par substitution nous citerons :

Le **monobromométaxylénol** $C^{16}H^{9}BrO^{2}$, liquide oléagineux qui se décompose à la distillation.

Le **dibromométaxylénol** $C^{16}H^{8}Br^{2}O^{2}$. Aiguilles fusibles à + 73°;

Le **tribromométaxylénol** $C^{16}H^{7}Br^{3}O^{2}$. Longues aiguilles, fusibles à + 179°.

Le **mononitrométaxylénol** $C^{16}H^{9}(AzO^{4})O^{2}$.

Obtenu en traitant la solution acétique de métaxylénol liquide par la quantité correspondante d'acide nitrique fumant.

Aiguilles jaunes fusibles à + 68°,5.

Le sel de potasse cristallise en lamelles rouges.

## PARAXYLÉNOL.

Form. { Équiv. . . . . $C^{16}H^{10}O^{2}$
Atom. . . . $C^{6}H^{3}(CH^{3})_{(1)}(CH^{3})_{(4)}OH_{(3)}$.

Syn : *Paraxénol.*

Découvert par M. Wurtz en même temps que le précédent, c'est la partie cristallisable du produit.

M. Jacobsen l'a préparé au moyen du sulfoparaxylénate de potasse.

**Propriétés.** — Cristaux incolores, fusibles à + 75°,

Point d'ébullition + 212° environ.

Densité à 81° : 0,9709. — Il se contracte fortement au moment de la solidification.

Presque insoluble dans l'eau, il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Il se combine à la soude pour former un sel cristallisable.

### DÉRIVÉS

On connaît :

L'**éther acétique** *du paraxylénol* $C^{16}H^8(C^4H^4O^4)$. Liquide incolore bouillant à + 237°.

L'**éther mixte méthylparaxylénolique** $C^{16}H^8(C^2H^4O^2)$. Liquide incolore bouillant à + 194°.

Avec l'acide sulfurique il donne un seul *acide* **sulfoparaxylénolique**, cristallisable en lamelles, dont les sels de soude et de baryte sont susceptibles de cristalliser, etc.

Par substitution on a obtenu :

Le **monobromoparaxylénol** $C^{16}H^9BrO^2$. Aiguilles flexibles, fusibles à + 87°.

Le **tribromoparaxylénol** $C^{16}H^7Br^3O^2$. Aiguilles jaunes, fusibles à + 175°, etc.

---

## ÉTHYLPHÉNOLS

Form. { Équiv. $C^{16}H^{10}O^2$
Atom. $\text{C}^6H^4(\text{C}^2H^5)(_1)(OH))$.

Nous plaçons à côté des xylénols ces deux phénols isomères, qui en diffèrent par la présence d'une molécule éthylique à la place de deux molécules méthyliques dans le carbure générateur, qui est l'*éthylbenzine*, $C^4H^4(C^{12}H^6)$.

Il est facile de prévoir plusieurs isomères, que l'on distinguera par la place de la substitution phénolique par rapport à la molécule éthylique. Deux d'entre eux sout à peu près connus.

Il est urgent de ne pas confondre ces éthylphénols avec le composé isomère le *phénétol* ou *éther mixte éthylphénylique*, dans lequel sont intéressées à la fois les deux fonctions alcooliques des deux alcools générateurs (V. p. 478).

De ces deux éthylphénols le premier a eté découvert par MM. Fittig et Kiesow. On le rattache à la paraserie en raison de l'acide éthyloxybenzoïque qu'il fournit en présence de l'acide carbonique et du sodium (MM. Beilstein et Kuhlberg). Le second est le phlorol, qui paraît se rattacher aussi à l'éthylbenzine.

Pour certains observateurs le phlorol serait identique avec le métaxyléno liquide.

# ÉTHYLPHÉNOL

Form. { Équiv. $C^{16}H^{10}O^2$
Atom. $C^6H^4(C^2H^5)_{(1)}(OH)_{(4)}$.

Syn. : *Paraéthylphénol.*

On l'obient par l'action de la potasse fondante sur l'acide sulfoéthylbenzinique.

**Propriétés.** — Gros cristaux prismatiques incolores, fusibles à + 48°. Point d'ébullition + 211°.

L'odeur rappelle celle du phénol. Il se liquéfie presque instantanément au contact de l'eau, bien qu'il y soit peu soluble.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

## DÉRIVÉS

Chauffé avec l'acide phosphorique anhydre, il se transforme en *éther phosphorique du phénol,* et il se dégage de l'éthylène.

En présence du sodium et de l'acide carbonique il donne un acide à fonction mixte, homologue de l'acide salicylique et dont la formule est $C^{18}H^{10}O^6$.

Le brome fournit un dérivé substitué :

Le **tétrabromo éthylphénol** $C^{16}H^6Br^4O^2$.

# PHLOROL

Syn. : *Alcool phlorylique.*

M. Marasse l'a extrait de la créosote du goudron de hêtre. On l'obtient aussi par voie indirecte en décomposant par la chaux le phlorétate de baryte, à l'aide de la chaleur.

**Propriétés.** — C'est un liquide incolore, bouillant à + 220°.

Densité à + 12° ; 1,0374.

Un phénol identique, ou isomère, est contenu à l'état d'éthers neutres méthylique et isobutylique dans l'essence de la racine d'*arnica.* Ce phénol bout à + 224° et ne se congèle pas, même quand on le soumet à une réfrigération énergique (M. Siegel).

§ III

# PHÉNOLS

$C^{18}H^{12}O^2$.

On sait que plusieurs carbures, homologues de la benzine, répondent à la formule $C^{18}H^{12}$, sans parler du mésitylène, qui pour certains chimistes n'est autre chose qu'une triméthylbenzine tandis que pour d'autres il constitue le noyau d'une série à part. (Voy. CARBURES D'HYDROGÈNE.)

Dans tous les cas, la théorie prévoit, pour chacun de ces carbures, ou *cumènes* un dérivé phénolique. De là un groupe de *phénols cuméniques* ou *cumophénols*.

Leur étude est peu avancée.

## CUMOPHÉNOLS

Form. { Équiv. $C^{18}H^{12}O^2$.
Atom. $C^9H^{12}O$.

Syn. : *Oxycumènes*.
On en a décrit trois :

### 1. ORTHOCUMOPHÉNOL

Obtenu par la fusion potassique du sulfo-orthocuménate de potasse (M. Spica).

**Propriétés.** — C'est un liquide qui bout à $+218^0$.

Son *éther éthylique mixte* $C^{18}H^{10}(C^4H^6O^2)$ bout à $+213^0$, et l'oxydation le convertit en deux acides distincts, dont l'un est fusible à $+194^0$.

### 2. CUMOPHÉNOL SOLIDE

(*Paracumophénol ?*) Entrevu par H. Muller en 1869, étudié plus complètement par MM. Paterno et Spica en 1877.

Se prépare au moyen du sulfocuménate isomère du précédent.

**Propriétés.** — Fusible à $+61^0$, bouillant à $+228^0$.

Son *éther acétique* $C^{18}H^{10}(C^4H^4O^4)$ bout à $+244^0$.

Densité à $0^0$ : 1,026.

L'*éther méthylique mixte* $C^{18}H^{10}(C^2H^4O^2)$ bout à $+214^0$.

L'oxydation le transforme en acide anisique.

L'*éther éthylique mixte* $C^{18}H^{10}(C^4H^6O^2)$ bout à + 220°. Par oxydation il donne de l'*acide éthylparaoxybenzoïque.*

### 3. PSEUDOCUMOPHÉNOL

Syn. : *Pseudocuménol* (M. Reuter). Se prépare en traitant le sulfopseudocuménate de potasse par la potasse fondante.

**Propriétés.** — Aiguilles fusibles à + 69°.

Point d'ébullition + 240°.

Peu soluble dans l'eau. Soluble dans l'alcool et l'éther.

**Dérivés.** — Fondu avec la potasse, il se change en *acide oxylique.*

L'acide sulfurique donne un *acide sulfoconjugué* cristallisable.

Le brome fournit deux dérivés substitués.

**Monobromopseudocuménol** $C^{18}H^{11}BrO^2$. — Aiguilles incolores fusibles à + 32 bouillant à + 25°.

**Dibromopseudocuménol** $C^{18}H^{10}Br^2O^2$. — Aiguilles fusibles à + 150°. Soluble dans l'alcool.

## § IV

## PHÉNOL MÉSITYLÉNIQUE

Form. { Équiv. $C^{18}H^{12}O^2$
Atom. $C^9H^{12}O$ ou $C^6H^2(CH^3)^3OH$

Syn. : *Mésitylol. — Mésitol. — Oxymésitylène.*

Ce composé est plutôt un type à part qu'un phénol proprement dit.

Il s'obtient en décomposant par l'eau bouillante le sulfate de diazomésitylène, ou encore par la fusion potassique du sulfomésitylénate de potasse, réactions parallèles comme on voit à celles qui donnent naissance au phénol ordinaire, mais qui partent du mésitylène, c'est-à-dire de l'allylène tricondensé.

**Propriétés.** — C'est un corps cristallisable, fusible à + 68-69°, bouillant aux environs de + 220°.

Soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, il se laisse entraîner à la distillation parl a vapeur d'eau.

Il se dissout dans les solutions alcalines, d'où les acides le précipitent.

**Dérivés.** — Il fournit avec l'alcool méthylique un *éther mixte* bouillant à 200-203°.

Traité en solution acétique par le brome, il donne un dérivé substitué, le *monobromomésitylol* ($C^{18}H^{11}BrO^{2}$), fusible à $+80°$ (MM. Biedermann et Ledoux).

D'après M. Jacobsen, la potasse fondante l'oxyde avec formation d'*acide orthooxymésitylénique.*

§ V

# PHÉNOLS CYMÉNIQUES

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Équiv. } C^{20}H^{14}O^{2}. \\ \text{Atom. } \mathrm{C}^{10}H^{14}\mathrm{O}. \end{cases}$$

Syn. : *Cymophénols.*

Trois isomères actuellement sont connus :

1° Le *thymol* de l'essence de thym (M. Lallemand).

2° Le *carvacrol* de l'essence de cumin (M. Schweizer).

3° Le *carvol*, dont la nature et les relations sont encore peu connues, mais qui, dans certaines conditions, et notamment en présence de la poudre de zinc, fournit du cymène (M. Arndt).

Ces trois corps sont, en outre, isomériques avec l'*alcool cuminique* (V. p. 164).

La constitution des deux premiers termes du groupe, le tymol et le carvacrol est mieux connue.

On sait que tous deux dérivent d'un cymène, et que tous deux, traités par l'acide phosphorique, donnent du propylène et un phénol crésylique. On admet donc que ce sont des *méthylpropylphénols.*

D'autre part, le cymène dont il s'agit étant la paraméthylpropylbenzine pour les auteurs qui emploient la notation atomique, le tymol sera représenté par :

```
           C.OH
          /    \\
      H.C        C.C³H⁷
        ||       |
    CH³.C        C.H
          \    //
            CH
```

et le carvacrol devient :

```
           C.OH
          /    \\
       HC        C.CH³
       ||        |
  C³H⁷ C         C.H
          \    //
            CH
```

Le thymol fournit le métacrésylol; le carvacrol au contraire donne de l'orthocrésylol.

# THYMOL

Le thymol a été extrait de l'essence de thym (*Thymus serpyllum*) en premier lieu par M. Doveri, mais c'est M. Lallemand qui l'a préparé à l'état de pureté et qui en a décrit les principaux dérivés.

Retrouvé dans l'essence de *Monarda punctata* par M. Arppe, et dans celle de *Ptychotis ayowan* par M. Stenhouse, son étude a été récemment développée par MM. Engelhardt et Latschinoff, Carstanjen, H. Müller, etc.

**Préparation.** — Le thymol se dépose parfois spontanément au sein de l'essence de thym, dont il constitue environ la moitié.

Pour le séparer du cymène et du thymène, qui l'accompagnent dans cette essence, on l'agite avec une solution de soude caustique qui s'empare du thymol.

Cette solution alcaline étendue est ensuite précipitée par l'acide chlorhydrique. Le thymol se sépare d'abord à l'état liquide, mais bientôt il se prend en masse cristalline.

On exprime, et l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

**Propriétés.** — Prismes rhomboïdaux obliques, ou tables rhomboïdales dont l'odeur rappelle celle de l'essence.

La saveur est piquante et légèrement poivrée.

Point de fusion $+44°$. Il présente fréquemment le phénomène de la surfusion.

Le point d'ébullition est à $+230°$.

Le thymol est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable.

On l'emploie fréquemment en thérapeutique comme antiseptique, et succédané du phénol.

**Réactions.** — Le thymol se combine aux alcalis ; et ces combinaisons sont assez facilement solubles dans l'eau, comme leurs analogues les phénols alcalins.

L'acide phosphorique anhydre transforme le thymol en métacrésylol avec dégagement de propylène.

Le perchlorure de fer fournit du *dithymol* $C^{40}H^{26}O^4$ fusible à $+162°$.

L'acide carbonique agissant sur le thymol en présence du sodium, donne naissance à de l'*acide thymolique* $C^{22}H^{14}O^6$, qui est au thymol ce que l'acide salicylique est au phénol.

## DÉRIVÉS ÉTHÉRÉS

L'acide sulfurique donne avec le thymol des acides sulfoconjugués (M. Lallemand), qui ont été distingués et isolés par MM. Engelhardt et Latschinoff.

On connaît donc jusqu'à présent trois acides sulfothymiques et un acide disulfothymique. Ce sont :

L'**acide α-sulfothymique** $C^{20}H^{12}(S^2H^2O^8)$;

L'**acide β-sulfothymique** $C^{20}H^{12}(S^2H^2O^8)$;

L'**acide γ- sulfothymique** $C^{20}H^{12}(S^2H^2O^8)$.

Ce dernier s'obtient, en même temps que l'**acide disulfothymique**, quand on traite, à 100°, le thymol par l'acide sulfurique fumant. Ces acides sulfoconjugués donnent, par oxydation, la *thymoquinone* $C^{20}H^{12}O^4$, ou *thymoïle* de M. Lallemand.

En outre, quand on traite par l'acide sulfurique concentré le thymol dissous dans l'acide acétique cristallisable, on obtient un **acide sulfoacétothymolique** ou **sulfoacétothymique** $C^{20}H^{10}(C^4H^4O^4)(S^2H^2O^8)$ (M. Lallemand), qui est le type de composés analogues dans lesquels les éléments de l'acide acétique sont remplacés par ceux de l'acide benzoïque ou de différents alcools (méthylique, éthylique, amylique, etc.).

Ces divers acides fournissent tous des sels cristallisables.

L'acide phosphorique donne naissance à un **éther phosphorique neutre** cristallisable, dont le point de fusion est situé vers 59°.

Le thymol se combine aussi aux acides organiques pour former des éthers. Nous citerons :

L'**éther acétique du thymol** ou *acétyl-thymol* $C^{20}H^{12}(C^4H^4O^4)$. (M. Paterno). — Liquide incolore, bouillant vers + 245°. Densité à 0° : 1,009.

L'**éther benzoïque du thymol** ou *benzoylthymol*. $C^{20}H^{12}(C^{14}H^6O^4)$. Masse cristalline fusible vers 35°.

Etc.

Le thymol se combine aux alcools de la série grasse :

Le premier exemple de ces éthers mixtes, l'**éthylthymol** $C^{20}H^{12}(C^4H^6O^2)$ a été décrit par M. Jungfleisch, qui l'a obtenu en faisant réagir l'éther iodhydrique sur le thymol sodé.

C'est un liquide incolore, d'une saveur brûlante, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble.

Point d'ébullition + 222°.

Il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Depuis, MM. Engelhardt et Latschinoff ont fait connaître le **méthylthymol** $C^{20}H^{12}(C^2H^4O^2)$. Liquide huileux, d'une saveur brûlante, bouillant vers 216°.

Densité à 0°, 0,954.

L'**amylthymol** $C^{20}H^{12}(C^{10}H^{12}O^2)$. — Liquide huileux, insoluble dans l'eau.

Point d'ébullition + 240° environ.

## DÉRIVÉS SUBSTITUÉS

La plupart ont été découverts par M. Lallemand.

Voici les principaux :

**Trichlorothymol** $C^{20}H^{11}Cl^{3}O^{2}$. — Prismes jaunes, clinorhombiques, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Point de fusion +61°.

**Pentachlorothymol** $C^{20}H^{9}Cl^{5}O^{2}$. — Cristaux durs, incolores, fusibles à + 98°.

**Pentabromothymol** $C^{20}H^{9}Br^{5}O^{2}$. — Cristaux solubles dans l'éther.

**Nitrosothymol** $C^{20}H^{13}(AzO^{2})O^{2}$. — (M. R. Schiff).

S'obtient en traitant le thymolate de potasse par l'azotite et l'acide sulfurique dilué.

Petites aiguilles fusibles à + 155°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool.

Le nitrosothymol se combine aux alcalis pour donner des sels cristallisables mais peu stables.

Traité en solution éthérée par l'acide azoteux, puis par l'acide sulfurique, il fournit du *sulfate de diazothymol*, composé stable et susceptible de cristalliser.

**Mononitrothymol** $C^{20}H^{13}(AzO^{4})O^{2}$. (M. R. Schiff). — S'obtient en chauffant au bain-marie le nitrosothymol en solution alcaline avec du prussiate rouge de potasse.

Aiguilles jaunes, fusibles à +137°.

**Dinitrothymol** $C^{20}H^{12}(AzO^{4})^{2}O^{2}$. — Se prépare en faisant réagir l'acide azotique sur les acides sulfothymoliques en solution aqueuse.

Masse cristalline fusible vers +55°.

**Trinitrothymol** $C^{20}H^{11}(AzO^{4})^{3}O^{2}$. — Produit par l'action de l'acide azotique sur le dinitrothymol dissous dans l'acide sulfurique.

Belles aiguilles d'un jaune citron, fusibles à +111. Solubles dans l'eau bouillante et encore plus dans l'alcool et l'éther.

Le trinitrothymol forme avec les alcalis des sels solubles et cristallisables.

---

Notons enfin la formation aux dépens du thymol, sous l'influence du persulfure de phosphore, de cymène $C^{20}H^{14}$, et d'un composé sulfuré le **thiothymol** $C^{20}H^{14}S^{2}$ (M. Fittica).

C'est un corps liquide bouillant vers +235°.

L'action combinée du chloral et de l'acide sulfurique sur le thymol fournit du *dithymyltrichloréthane* $C^{44}H^{27}Cl^{3}O^{4}$ (M. Jæger).

# CARVACROL

Syn. : *Cymophénol.* — *Thymol-β.* — *Cymol.* — *Oxycumène.* — *Camphocréosote.*

Il a été découvert par Schweitzer dans l'essence de carvi, où il se rencontre à côté du carvol, son isomère, et d'un carbure d'hydrogène le *carvène* $C^{20}H^{16}$.

D'autre part la *camphocréosote* de Claus, obtenue par l'action de l'iode sur le camphre à haute température, est identique avec le carvacrol, d'après Schweitzer.

Ultérieurement MM. H. Muller et Pott ont dérivé du cymène du camphre un acide sulfoconjugué qui leur a donné, par fusion potassique, un phénol pour lequel M. Pott a proposé la dénomination de *β-thymol.*

Finalement MM. Kékulé et Heischer ont identifié les trois corps en question sous le nom de *cymol*, dont ils ont fait connaître les réactions principales.

**Propriétés.** — C'est une huile épaisse, dont l'odeur rappelle celle du cuir de Russie.

Point d'ébullition + 230-232°.

**Réactions.** — Le cymol se dissout lentement dans l'acide sulfurique. L'*acide sulfoconjugué* qui en résulte donne par oxydation la même *thymoquinone* que celle qu'on dérive du thymol.

L'acide phosphorique anhydre donne du propylène et de l'*orthocrésol.*

Le sodium et l'acide carbonique fournissent un isomère de l'acide thymotique, l'*acide carvacrotinique*, en aiguilles longues et fusibles à + 134°.

Enfin le persulfure de phosphore donne naissance à du cymène et du **thiocymol** $C^{20}H^{14}S^2$, isomère du thiothymol.

Ce thiocymol, découvert par M. Flesch, a été étudiée par MM. Rodenburg, Kékulé et Fleischer, Bechler, etc.

C'est un liquide réfringent bouillant vers + 235°.

Densité 0,995. Il se combine aux métaux et en particulier avec le mercure.

M. Paterno a fait connaître deux éthers du cymol :

L'*éther acétique* ou *acétyl-cymol* $C^{20}H^{12}(C^4H^4O^4)$.

Liquide incolore, bouillant à + 246°.

Densité à 0° : 1,01.

Et l'*éther méthylique* mixte, ou *méthylcymol* $C^{20}H^{12}(C^2H^4O^2)$, que l'acide sulfurique transforme en *acide sulfométhylcymolique.*

# CARVOL

Découvert par Voelkel dans l'essence de carvi, d'où on le retire en profitant de la combinaison cristallisée qu'il forme avec l'acide sulfhydrique.

**Propriétés.** — C'est un corps liquide bouillant vers + 230°.
Densité à + 20° : 0,953 (M. Varrentrap).

**Réactions.** — L'anhydride phosphorique le transforme en carvacrol et, en présence du protosulfure de phosphore, il y a production de cymène.
Chauffé avec la poudre de zinc, il fournit deux carbures d'hydrogène ;
L'un, bouillant à + 173°, répond à la formule $C^{20}H^{16}$ ;
L'autre, bouillant à + 178°, paraît identique avec le cymène $C^{20}H^{14}$ (M. Arndt).

**Dérivés.** — Le carvol se combine à l'acide sulfhydrique pour donner le *sulfhydrate de carvol* $C^{20}H^{14}O^{2}.HS$, en longues aiguilles satinées, volatiles sans décomposition.
En outre, l'existence d'un *sulfhydrate de sulfocarvol* $C^{20}H^{14}S^{2}.HS$, qui a été aussi décrit, conduirait à admettre un *thiocarvol*, identique ou isomère avec le thiocymol et le thiothymol, dont la composition est la même.
D'ailleurs le persulfure de phosphore donne du thiocymol.

---

## BIBLIOGRAPHIE


Armstrong et Thorpe. — *Report brit. Association*, 1875. p. 112.
Arppe. — *Annalen der Ch. und Pharm.*, t. LVIII, p 42.
Atcherley. — *Bull. Soc. Chim.*, t XIV, p. 337.
Barth. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 296.
Baumann et Brieger. — *Zeitsch. physiol. Chem.;* t. III, p. 149.
Baumamn et Brieger. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 804.
Bechler. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXII, p. 134.
Beilstein et Kellner. — *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 378.
Biedermann et Ledoux. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 57 et 250.
Carstanjen. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. III, p. 53.
Dianine. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 265.
Doveri. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. XX, p. 174.
L. Duclos. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), LVI, p. 116.
Engelhardt et Lafschinoft. — *Zeitschrift für Chem.*, Nouv. sér., t. V, p. 615.
Engelhardt et Latschinow. — *Zeitschrift für Chem.*, 1869, p. 615.
Fittica. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VI, p. 938.
Fittig et Hoogewerff. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 303.

Fittig et Kiesow. — *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, p. 393.
Flesch. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XI, p. 478.
Friedel et Crafts. — *Comptes Rendus*, Institut, 1879, p. 826.
Fuchs. — *Bull. Soc. Chim.*, t, XIII, p. 359.
Jacobsen. — *Deut. Chem. Ges.*, t. X, p. 105 et t. XI, p. 28.
Jacobsen. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 43.
Jaeger. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VII, p. 1197.
E. Jungfleisch. — *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 11.
Kékulé. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 1006.
Kékulé et Fleischer. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VI, p. 1807.
Kempf. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 280.
Kolbe et Lautemann. — *Annalen der Ch. und Pharm.*, t. CXV, p. 157.
Lako. — *Liebig's Ann. der Chem.*, t. CLXXXII, p. 30.
Lallemand. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), XLIX, p. 148.
Liebermann. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VII, p. 1098.
Liebermann et Van Dorp. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 376.
S. Marasse. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 410.
Martins et Wichelhaus. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 476.
Meyer et Ambuhl. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 1074.
H. Muller. — *Deut. Chem. Ges.*, t. II, p. 130.
Oppenheim et Pfaff. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 824.
Paterno. — *Gazzetta ital. Chim.*, 1875, p. 15.
Paterno et Spica. — *Deut. Chem. Ges.*, 1877, p. 83.
Pott. — *Zeitschrift für Chem.*, 1869, p. 200.
Reuter. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 29.
Rodenburg. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XX, p. 402.
R. Schiff. — *Deut. Chem. Ges.*, t. VIII, p. 1506.
Schwartz. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2141.
Spica. — *Gazzetta ital. Chim.*, t. IX, p. 433.
Stenhouse. — *Annalen der Ch. und Pharm.*, t. XCIII, p. 269.
Wagner. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 535 et 1269.
Weyl. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 364,
Wichelhaus. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 176.
Wiliamson et Fairlie. — *Proceed of the Roy. Society*, t. VII, p. 143.
Anna Wolkow. — *Zeitschrift für Chem.*, t. VI, p. 321.
Wroblewski. — *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 286.
Wurtz. — *Comptes Rendus*, t. LXVI, p. 1086.
Wurtz. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (4), t. XXV, p. 108.

# CHAPITRE III

## PHÉNOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS

### GÉNÉRALITÉS

Nous réunissons dans ce chapitre les phénols monoatomiques dérivés de carbures moins saturés que la benzine et ses homologues. On a vu dans les GÉNÉRALITÉS les réserves qu'il convient de poser à cet égard.

Les phénols monoatomiques dérivés des homologues de la benzine répondent à la formule générale.

$$C^{2n}H^{2n-6}O^{2}.$$

Ce sont le phénol, et ses homologues, que nous venons de décrire dans les deux chapitres qui précèdent.

Nous passerons en revue dans ce troisième chapitre les phénols moins saturés, en les rangeant en familles de moins en moin riches en hydrogène.

Nous aurons ainsi :

§ I. PHÉNOLS. $C^{2n}H^{2n-8}O^{2}$. Ex. : Anol . . . . . . . . . $C^{18}H^{10}O^{2}$.
§ II. PHÉNOLS. $C^{2n}H^{2n-10}O^{2}$. Ex. : . . . . . . . . . . . . . . . .
§ III. PHÉNOLS. $C^{2n}H^{2n-12}O^{2}$. Ex. : Naphtylols. . . . . . $C^{20}H^{8}O$.
§ IV. PHÉNOLS. $C^{2n}H^{2n-14}O^{2}$. Ex. : . . . . . . . . . . . . . . . .
§ V. PHÉNOLS. $C^{2n}H^{2n-16}O^{2}$. Ex. : Pyrocresols. . . . . . $C^{30}H^{14}O^{2}$.
§ VI. PHÉNOLS. $C^{2n}H^{2n-18}O^{2}$. Ex. : Anthrols. Phénanthrols. $C^{28}H^{10}O^{2}$.
Etc.

Dans le sixième groupe : phénols dérivés de l'anthracène et du phénanthène on trouvera, à côté des anthrols ou composés phénoliques dérivés de l'anthracène, un alcool isomère, mais de nature différente, l'anthranol de MM. Liebermann et Topf.

Nous avons exposé dans les GÉNÉRALITÉS les raisons pour lesquelles, afin de ne pas déroger aux habitudes, nous laissons parmi les dérivés anthracéniques cet alcool, dont la véritable place est dans la série des alcools ordinaires, où il constitue en quelque sorte le type d'un groupe nouveau, celui des alcools aromatiques authracéniques, correspondant, sinon parallèle, à celui des alcools aromatiques benzéniques, dont l'alcool benzylique est le terme le plus connu.

De même aussi, nous laissons dans le même groupe l'hydrocarpol $C^{32}H^{20}O^{2}$, de

M. Oudemans, que sa formule classe à côté des naphtylols, mais qu'il ne paraît guère possible de séparer du méthanthrol, lequel appartient au groupe anthracénique.

La classification adoptée dans ce chapitre ayant surtout pour objet de ne pas séparer les dérivés d'un même carbure d'hydrogène, on voit que la dérogation ci-dessus est plus apparente que réelle.

## § I

# PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

## ANOL

Formule { Équiv. $C^{18}H^{10}O^2$ ou $C^{18}H^8(H^2O^2)$
Atom. $C^9H^{10}O$ ou $C^6H^4\begin{cases} OH \\ CH = CH - CH^3 \end{cases}$

D'après M. Ladenburg l'*anéthol* de Gerhardt est l'éther méthylique d'un phénol dérivé du phénylpropylène, auquel il a donné le nom d'anol.

| | |
|---|---|
| $C^{18}H^{10}$. . . . . . . . . . . . . . . . . . . | Phénylpropylène. |
| $C^{18}H^8(H^2O^2)$. . . . . . . . . . . . . . . . | Anol. |
| $C^{18}H^8(C^2H^4O^2)$. . . . . . . . . . . . . . | Anéthol. |

**Préparation.** — On soumet l'anéthol à l'action de la potasse fondante, vers 200°. Il y a formation simultanée d'acide paraoxybenzoïque et d'anol. On épuise par l'eau, on déplace l'anol par l'acide chlorhydrique, et on recristallise à plusieurs reprises dans l'eau bouillante.

**Propriétés.** — Tables blanches, fusibles à + 93°, distillables vers 250°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et le chloroforme.

---

## § II

# PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-10}O^2$.

Aucun phénol nettement caractérisé ne répond à la formule ci-dessus.

---

## § III

# PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n} - {}^{12}O^2$.

## PHÉNOLS NAPHTYLIQUES.

$$C^{20}H^8O^2.$$

Syn. : *Naphtylols.* — *Naphtols.*

La naphtaline, comme la benzine, est susceptible de donner naissance à des dérivés alcooliques qui prennent place parmi les phénols pour des raisons du même ordre que celles qui ont été développées à propos de la séparation des alcools proprement dits et des phénols.

La naphtaline en effet est à peu de chose près un carbure polyacétylénique

$$(C^4H^2)^5 - H^2 = C^{20}H^8.$$

Et trois de ces molécules acétyléniques paraissent former un noyau benzine, les deux autres étant susceptibles d'éprouver des réactions d'ordre différent.

C'est ainsi que l'oxydation donne facilement l'*acide phtalique*, ou benzino-dicarbonique, point de contact entre la benzine et la naphtaline qui établit notamment l'existence, dans le groupe naphtalique, d'un noyau benzinique, d'où résulte en définitive la nature phénolique probable des alcools dérivés de la naphtaline.

Là donc se trouve un point de départ qui permet d'établir des formules plus ou moins rationnelles, symétriques, et rendant compte des faits actuellement connus. Mais on sait que cela n'entre pas dans le cadre habituel de l'école équivalentaire, et s'écarte trop des équations génératrices.

D'ailleurs, ces formules seraient à peu de chose les mêmes que celles que l'on emploie dans la notation atomique, depuis les travaux de M. Graebe. (Voir, pour les détails, CARBURES D'HYDROGÈNE).

Rappelons ici les données essentielles.

La formule atomique de la naphtaline étant jusqu'à nouvel ordre :

$$C^4H^4 - C^2 - C^4H^4,$$

ou encore :

$$\begin{array}{ccccccc} & & \alpha & & \alpha & & \\ & & CH & & CH & & \\ & /\!\!/ & & \backslash \quad / & & \backslash\!\!\backslash & \\ \beta HC & & & C & & & CH\beta \\ | & & & \| & & & | \\ \beta HC & & & C & & & CH\beta \\ & \backslash\!\!\backslash & & / \quad \backslash & & /\!\!/ & \\ & & CH & & CH & & \\ & & \alpha & & \alpha & & \end{array}$$

On voit immédiatement que les 8 hydrogènes sont partagés en deux groupes différents composés chacun de 4 hydrogènes ($\alpha$ ou $\beta$) semblablement situés.

Suivant donc que la substitution aura lieu dans le groupe α, ou dans le groupe β, les dérivés seront identiques ou dissemblables.

Et les isoméries se déduisent immédiatement de ces considérations.

En ce qui concerne les phénols, on voit de suite qu'il y aura deux naphtylols, le naphtylol-α et le naphtylol-β.

Une interprétation analogue serait applicable à la formule équivalentaire

$$[C^4(C^4H^2)^2(C^4H^2)^2] \text{ ou } (C^4H^2)^2C^4(C^4H^2)^2,$$

qu'il est facile de développer hypothétiquement en

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2 \\ C^4H^2 \end{matrix}\right\} C^4 \left\{\begin{matrix} C^4H^2 \\ C^4H^2 \end{matrix}\right.$$

qui présenterait beaucoup d'analogie avec la formule atomique, tout en mettant en évidence l'origine polyacétylénique du composé, et ne préjugeant rien de ce qu'on ignore.

Le premier naphtylol connu a été découvet par M. Griess, qui l'a obtenu en soumettant à l'action de l'eau bouillante l'*azotate du diazonaphtol.*

$$\underbrace{C^{20}H^6Az^2AzO^6H}_{\text{Azotate de diazonaphtol.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{20}H^8O^2}_{\text{Naphtylol.}} + 2Az + AzO^6H.$$

Ce corps fut ensuite préparé par M. Wurtz et par M. Dusart, en partant de l'acide sulfoconjugué de la naphtaline traité par la potasse fondante. Mais le produit initial n'étant pas homogène, ainsi que M. Merz l'a fait voir, chacun des deux acides sulfoconjugués donne naissance à un phénol différent, et l'un de ces naphtylols est identique avec le composé découvert par M. Griess, l'autre est isomère.

C'est ce qui résulte des observations de M. Schœffer, auquel il faut également faire remonter les deux désignations, actuellement adoptées, de *naphtylol-α*, ou α-naphtol, et *naphtylol*-β ou β-naphtol.

Conformément à ce qui a été dit plus haut, la notation atomique leur assigne les formules suivantes :

```
      CH    CH                    CH    CH
     //  \  /  \\                //  \  /  \\
   CH     C     CH             CH     C     CH
   |      ||    |       et     |      ||    |
   CH     C     CH             CH     C     COH
     \\  /  \  //                \\  /  \  //
      CH    COH                   CH    CH
      α-Naphtol.                  β-Naphtol.
```

Il est inutile d'insister ici sur ce que ces formules schématiques ont d'incertain à l'heure actuelle.

Nous nous sommes expliqués sur ce point dans les GÉNÉRALITÉS. Ce sont des solutions simplement approchées du problème.

# NAPHTYLOL-α

Form. { Équiv. : $C^{20}H^{8}O^{2}$ ou $C^{20}H^{6}(H^{2}O^{2})$.
Atom. : $C^{10}H^{8}O$ ou $C^{10}H^{7}.OH$.

Syn. : *α-Naphtol.*

C'est le phénol naphtylique découvert par M. Griess.

**Préparation.** — On le prépare, soit au moyen du nitrate de diazonaphtaline, procédé qui a servi à la découverte et qui fournit le produit pur, à condition de partir de l'*α-naphtylamine;* soit par fusion avec la potasse, de l'α-sulfonaphtalinate de potasse.

Plus récemment, il a été obtenu par M. Grimaux à partir du tétrachlorure de naphtaline, et en dernier lieu par MM. Fittig et Erdmann, dans la distillation sèche de l'acide phénylisocrotonique.

**Propriétés.** — Ce composé cristallise en prismes monocliniques incolores. Densité à 4° : 1,224.

Point de fusion, + 94°; point d'ébullition, + 280°.

Presque insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

**Réactions.** — Les réactions se rapprochent de celles des phénols.

La solution de chlorure de chaux donne une coloration violette. Un copeau de sapin imprégné d'une solution chlorhydrique de naphtylol-α, puis exposé à la lumière solaire, devient vert, puis brun.

Quand on chauffe à 150°, en présence de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, on obtient une laque rouge que l'ammoniaque verdit.

Le perchlorure de fer produit dans la solution aqueuse un trouble opalescent, et bientôt un précipité rouge violet d'α-dinaphtol $C^{40}H^{14}O^{4}$ (M. Dianin),

En présence de l'acide sulfurique, l'aldéhyde benzoïque se combine avec l'α-naphtol d'après l'équation suivante :

$$2(C^{14}H^{6}O^{2}) + 2(C^{20}H^{8}O^{2}) = H^{2}O^{2} + C^{68}H^{26}O^{6} \text{ (M. Baeyer).}$$

## ÉTHERS

Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, le naphtylol-α donne :
l'*éther dinaphtylique* $C^{40}H^{14}O^{2}$.

Les éthers proprement dits forment une série de composés analogues aux éthers correspondants du phénol ordinaire. Nous citerons seulement les suivants :

L'*éther méthylique* (MM. Lieberman et Hagen) ;

L'*éther éthylique* (M. Schœffer);
L'*éther acétique* (M. Maikopar);
L'*éther benzoïque* (M. Maikopar);
L'*éther phosphorique* (M. Schœffer);
L'*éther phtalique* (M. Grabowski), etc.

### DÉRIVÉS

Mentionnons simplement les **acides sulfoconjugués** de l'$\alpha$-naphtol.

On en connaît un assez grand nombre. Ils ont été obtenus à l'origine par M. Schœffer. Suivant la proportion d'acide sulfurique, et la température à laquelle s'effectue la réaction, l'$\alpha$-naphtol se combine avec une, deux ou même trois molécules sulfuriques.

Les deux derniers acides sulfoconjugués s'obtiennent plus commodément en ajoutant de l'acide sulfurique fumant. Ils sont susceptibles de donner des dérivés nitrés, nitrosés, amidés, nitrés et amidés, etc., parmi lesquels il est facile de concevoir la possibilité de nombreux isomères.

En outre, M. Maikopar a obtenu deux acides sulfoconjugués au moyen de l'éther éthylique de l'$\alpha$-naphtylol.

## Phtaléine du naphtol.

Avant de passer aux dérivés substitués du naphtol, nous signalerons la *phtaléine du naphtol*, ou plutôt son anhydride, qu'on obtient en chauffant l'anhydride phtalique avec le naphtol. Ce corps appartient à une série différente de celle de la phtaléine du phénol. En effet il y a élimination de deux molécules d'eau et non d'une seule (M. Grabowski).

$$\underbrace{C^{16}H^4O^6}_{\text{Anhydride phtalique}} + 2(C^{20}H^8O^2) = \underbrace{C^{56}H^{16}O^6}_{\text{Anhydride de la phtaléine}} + 2(H^2O^2)$$

La *phtaléine* elle-même s'obtient en chauffant le chlorure de phtalyle avec l'$\alpha$-naphtol, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Elle est en cristaux bruns solubles dans la potasse, avec coloration bleue.

### DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION

On connaît deux dérivés chlorosubstitués du naphtylol-$\alpha$.

Le premier **monochloro-$\alpha$-naphtol**, en aiguilles fusibles + à 109°, a été découvert par M. Grimaux.

Le second a été décrit par MM. Claus et Œhler. Il paraît isomère avec le premier. Son point de fusion est situé vers + 57°.

Un **Dibromo-α-Naphtylol** en aiguilles fusibles à + 111°, a été étudié par M. Biedermann.

## Nitroso-α-Naphtylols.

L'action de l'acide azoteux sur le naphtylol-α, a donné à M. Fuchs deux isomères distincts $C^{20}H^7(AzO^2)O^2$.

1. **α-Nitroso. α-Naphtylol.** — Aiguilles blanches fusibles à + 175°.

2. **β-Nitroso. α-Naphtylol.** — Aiguilles jaunes fusibles à + 145°.
C'est le produit principal de la réaction.
On lui connaît des combinaisons cristallisées avec les alcalis, et des éthers simples ou mixtes également cristallisés.

## Nitro-α-Naphtylols.

Les dérivés les plus importants sont fournis par la substitution nitrée.
On connaît deux mononitro naphtylols $C^{20}H^7(AzO^4)O^2$.

1. **α-Nitro. α-Naphtylol.** — C'est le premier connu; il a été découvert par M. Dusart en partant de la nitronaphtaline.
Aiguilles jaune d'or, fusibles à + 164°,
Les sels sont rouges ou jaunâtres. Le sel de soude a été employé comme matière colorante sous le nom de *jaune français*.

2. **β-Nitro. α-Naphtylol.** — Découvert par M. Fuchs.
Lamelles verdâtres, fusibles à + 128°.
Les sels sont colorés en rouge.

**Dinitro. α-Naphtylol.** — $C^{20}H^6(AzO^4)^2O^2$.
Découvert par Martius.
Produit cristallisé jaune; son pouvoir colorant est très intense.
Il teint directement en jaune la laine et la soie.

**Trinitro. α-Naphtol.** — $C^{20}H^5(AzO^4)^3O^2$.
Obtenu par M. Eckstrand en réitérant l'action de l'acide nitrique, en présence de l'acide sulfurique sur le composé précédent.
Aiguilles jaunes fusibles à + 176°.
Les sels alcalins ou alcalino-terreux sont cristallisables.

**Tétranitro. α-Naphtol.** — $C^{20}H^4(AzO^4)^4O^2$.

S'obtient en traitant au bain-marie la *bromotétranitronaphtaline* par le car bonate de soude. (MM. Merz et Weith).

Aiguilles jaunes fusibles à + 180°.

Il donne également des sels cristallisés.

Aux divers nitronaphtols correspondent des produits de réduction amidés ou imidés dont l'étude a été faite par MM. Martins, Griess, Graebe, Ludwig, Goes, Liebermann, Zincke, Erckstrand, etc.

Nous citerons seulement :

α-**Amido. α-Naphtol.**
β-**Amido. α-Naptohl.**
α-**Diamido. α-Naphtol.**
β-**Diimido. α-Naphtol.**
α-**Triamido. Naphtol.**
β-**Amido Diimidonaphtol.**
Etc.

## NAPHTYLOL-β.

Syn. : β-*Naphtol.*

Nous avons dit dans quelles circonstances le naphtylol-β a été découvert par M. Schœffer, comme produit de la fusion potassique du β-naphtalino sulfate de potasse.

Industriellement, on substitue la soude à la potasse.

Une autre mode de production consiste à faire bouillir avec de l'eau le *sulfate de β-diazonaphtaline* provenant de la *β-naphtylamine* (MM. Liebermann et Palm.)

**Propriétés.** — Le naphtylol-β cristallise en lamelles brillantes, fusibles à + 123°. Point d'ébullition vers + 215°.

Densité à + 4° : 1,217.

Il est peu soluble dans l'eau chaude; soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine.

**Réactions.** — Il colore un copeau de sapin en bleu verdâtre. La solution aqueuse de chlorure de chaux devient jaunâtre en présence du β-naphtol.

Ce corps se combine à un grand nombre de composés de nature bien différente, et en particulier avec les ammoniaques composées de la série grasse et de la série aromatique ,pour donner des naphtylamines plus ou moins complexes (MM. Hantsch, Graebe, Caro et Holdmann, Kolle, etc.) (V. Ammoniaques composées.)

En solution alcaline, le chloroforme agit sur le β-naphtol pour donner un corps de formule $C^{22}H^8O^4$ qui paraît fonctionner à la manière des aldéhydes. (M. Kaufmann.)

## DÉRIVÉS ÉTHÉRÉS

L'acide sulfurique agit sur le naphtylol-β et, suivant la concentration, fournit des produits différents.

Dilué il donne l'**éther β-naphtylique** $C^{40}H^{14}O^2$, en lamelles brillantes fusibles à 105°.

L'acide ordinaire, à froid, donne l'**acide naphtylsulfurique**

$$C^{20}H^6.S^2H^2O^8,$$

analogue à l'acide éthylsulfurique.

Au bain-marie on obtient un mélange de *deux acides sulfoconjugués isomériques* (M. Armstrong).

Le sel de soude de ces acides entre dans la fabrication de certaines matières colorantes commerciales, telles que la *crocéine* (M. Baeyer).

A une température un peu supérieure, 100° ou 110°, et avec une proportion d'acide sulfurique un peu plus forte, le naphtylol-β fixe deux molécules d'acide sulfurique, et donne encore *deux isomères sulfoconjugués* qui servent à la fabrication de quelques couleurs rouges ou ponceau (M. Griess, MM. Meister, Lucius et Brüning, etc.).

Les *éthers proprement dits* (acétique, benzoïque, phosphorique, etc.), de même que l'éther mixte éthyl β-naphthylique, et éthers mixtes semblables, se préparent comme les composés correspondants du phénol ordinaire et du naphtylol-α.

## DÉRIVÉS SUBSTITUÉS

**Chloro β-naphtol** $C^{20}H^7ClO^2$ (MM. Claus et Zimmermann).

Aiguilles blanches fusibles à + 115°.

Solubles dans l'alcool et l'éther.

Le brome, agissant en solution acétique sur le β-naphtol fournit deux dérivés substitués distincts, suivant la quantité de brome (M. Smith).

**Bromo β-naphtol.** $C^{20}H^7BrO^2$.

Aiguilles fusibles à + 84°. Solubles dans l'acide acétique.

**Tétrabromo β-naphtol** $C^{20}H^4Br^4O^2$.

Fusible à + 156°, soluble dans la benzine, le sulfure de carbone et les alcalis.

**Nitroso β-naphtol** $C^{20}H^7(AzO^2)O^2$ (MM. Stenhouse et Groves).

Lamelles fines, d'un vert orangé, fusibles à + 109°,5

Peu solubles dans l'eau, même bouillante, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone, etc.

**Nitro β-naphtol** $C^{20}H^7(AzO^4)O^2$ (MM. Stenhouse et Groves).
Obtenu au moyen du précédent traité par l'acide nitrique dilué.
Aiguilles jaunes ou brunes, fusibles à + 103° solubles dans l'alcool.

**Amido β-naphtol.** $C^{20}H^7(AzH^2)O^2$ (MM. Stenhouse et Groves, Liebermann et Jacobsen).
Produit par la réduction du nitroso β-naphtol ou des couleurs azoïques du β-naphtol.
Lamelles brillantes solubles dans l'ammoniaque.
Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique le transforment en *β-naphtoquinone*, etc.

---

§ IV

# PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^2$.

On ne connaît avec certitude aucun phénol qui réponde à la formule générale ci-dessus.

---

§ V

# PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-16}O^2$.

## PYROCRÉSOLS

Form. { Équiv. $C^{30}H^{14}O^2$
Atom. $C^{15}H^{14}O$.

Dans cette classe, on rencontre les trois *pyrocrésols* découverts dans le goudron de houille par M. Schwartz, qui d'abord leur avait attribué la formule $C^{56}H^{26}O^4$, avec la fonction de phénols diatomiques.
Depuis il a été conduit, par l'étude des densités de vapeur, à modifier ses conclusions premières, et il adopte maintenant, pour les trois isomères en question, la formule $C^{30}H^{14}O^2$.
Il les distingue par les lettres α, β, γ.

Les pyrocrésols résistent, à + 180°, à l'action de l'acide iodhydrique en présence du phosphore rouge.
Ils résistent aussi au rouge à l'action du zinc en poudre.
Ces trois corps sont cristallisables, et volatils sans décomposition.

Parmi les dérivés l'auteur décrit :

Les *bromures de pyrocrésols* $C^{30}H^{12}Br^{2}O^{2}$ ou *dibromopyrocrésols*. — L'α-dibromopyrocrésol est fusible à $+215°$.

Les *oxydes de pyrocrésols* $C^{30}H^{12}O^{4}$, et leurs dérivés nitrés comme l'*oxyde de tétranitropyrocrésol* $C^{30}H^{8}(AzO^{4})^{4}O^{4}$.

---

§ VI

# PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-18}O^{2}$.

## PHÉNOLS ANTHRACÉNIQUES ET PHÉNANTHRÉNIQUES

Pour suivre commodément les dérivés phénoliques du groupe anthracène, il est nécessaire de rappeler sommairement ce qu'on sait de la constitution des carbures qui servent de point de départ (V. CARBURES D'HYDROGÈNE).

Depuis que M. Berthelot a montré, en 1866, que l'anthracène s'obtient par synthèse au moyen du styrolène et de la benzine, ce qui établit ses relations avec la benzine d'une part, avec l'acétylène de l'autre, on sait que l'anthracène appartient, au même titre que la naphtaline à la *série polyacétylénique*.

Dans cet ordre d'idées, l'anthracène est donc l'*heptacétylène* $C^{28}H^{14} — H^{4}$,

Ou, si l'on s'en tient à la synthèse indiquée précédemment :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Syrolène}} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine}} = \underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène}} + 2(H^{2}).$$

En conséquence, la formule proposée par M. Berthelot, pour représenter l'anthracène est la suivante :

$$C^{4}H^{2}(C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}]).$$

C'est-à-dire deux molécules de benzine réunies par une molécule d'acétylène. La naphtaline, on l'a dit à propos des naphtylols, présente une constitution du même ordre.

Depuis ces expériences fondamentales, on a beaucoup discuté sur la constitution de l'anthracène et de son isomère le phénanthrène, et aujourd'hui, on pourrait presque dire qu'on est revenu au point de départ.

On sait que MM. Graebe et Liebermann, après avoir comparé les deux formules atomiques que voici :

```
   ȻH  ȻH                    ȻH    ȻH    ȻH
  //  \ /  \\               /  \\  / | \  //  \
ȻH    Ȼ    ȻH      et     ȻH    Ȼ  |  Ȼ    ȻH
|     ||    |             ||    |  |  |    ||
ȻH    Ȼ    Ȼ              ȻH    Ȼ  |  Ȼ    ȻH
  \\  / \ //  \             \  //  \ | /  \\  /
   ȻH    Ȼ    ȻH             ȻH     ȻH    ȻH
         |    ||
        ȻH    ȻH
          \\  /
           ȻH
```

ou, plus simplement

```
Ȼ⁶H⁴ — ȻH                        /ȻH\
 |      ||         et      Ȼ⁶H⁴    |    Ȼ⁶H⁴
Ȼ⁶H⁴ — ȻH                        \ȻH/
```

penchent pour la première de ces formules, comme mieux en accord avec la synthèse de M. Berthelot.

D'autres auteurs, à la suite des travaux de M. Van Dorp et de M. Baeyer, préfèrent la seconde, réservant la première pour le phénanthrène.

Sans vouloir décider ici ces questions litigieuses, nous ferons remarquer simplement que tout cela est compris dans la formule de M. Berthelot, qui d'ailleurs, représente la généralité des faits puisque l'anthracène et le phénanthrène prennent naissance le plus habituellement d'une manière simultanée, surtout si l'on a recours aux réactions pyrogénées.

Il suffirait pour représenter les isoméries ci-dessus, d'écrire ainsi les deux formules équivalentaires.

$$C^4H^2[C^{12}H^4(C^{12}H^4)] = \text{Phénanthrène}$$

et

$$C^{12}H^4(C^4H^2)C^{12}H^4 = \text{Anthracène},$$

dont les deux formules atomiques généralement adoptées ne sont que la traduction presque littérale; mais il est inutile d'insister davantage sur ce point.

I.

## PHÉNOLS ANTHRACÉNIQUES

Form. { Équiv. $C^{28}H^{10}O^2$
Atom. Ȼ$^{14}$H$^{10}$Ɵ.

Syn. : *Anthrols.*

Actuellement on connaît trois alcools monoatomiques dérivés de l'anthracène. Les considérations qui précèdent nous dispensent d'entrer dans des détails circon-

stanciés ponr expliquer leur isomérie, qui provient surtout de la situation de la molécule d'eau alcoolique.

Il est facile de comprendre que si la modification en question affecte la molécule acétylénique, le produit différera de ce qu'on aura dans le cas où cette modification porte sur l'un des deux noyaux benzéniques qui font partie de l'anthracène.

Si c'est l'acétylène qui se trouve intéressé, on aura un alcool, si c'est un des noyaux benzéniques on aura un phénol.

Le premier cas paraît être celui de l'*anthranol* de MM. Liebermann et Topf, qui dès lors pourrait être classé parmi les alcools proprement dits, à côté des alcools dits aromatiques. (V. Généralités).

Le second cas serait applicable aux deux isomères découverts par M. Lincke et désignés par lui sous le nom d'*anthrol-α* et *anthrol-β*.

## ANTHRANOL

Formule { Équiv. $C^{28}H^{10}O^{2}$
Atom. $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C\,OH \\ | \\ C\,H \end{array} \right\rangle C^6H^4$

Syn. : *Alcool anthracénique tertiaire.*

Quand on soumet l'anthraquinone à l'action réductrice de l'acide iodhydrique (D = 1,27) à l'ébullition pendant environ un quart d'heure, on obtient comme produit principal de l'anthranol. On reprend, à plusieurs reprises, par l'alcool bouillant, on dissout dans la potasse et on précipite par l'acide chlorhydrique.

**Propriétés.** — Aiguilles jaunâtres fusibles à + 165° environ.

Distillé avec la poudre de zinc, il fournit de l'anthracène.

L'acide nitrique le transforme en anthraquinone.

## ANTHROLS

Formule { Équiv. $C^{28}H^{10}O^{2}$
Atom. $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array} \right\rangle C^6H^3.OH$ ()

M. Lincke les a obtenus en mettant les deux acides sulfoanthracéniques isomères en présence de la potasse fondante.

1. **α-Anthrol.** — Longues aiguilles brillantes, d'un jaune clair, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, moins solubles dans le chloroforme.

Il se dissout dans les solutions alcalines, d'où les acides le précipitent. Il est alors très oxydable et brunit rapidement à l'air.

**Dérivés.** — On a obtenu jusqu'ici comme dérivés un produit bromosubstitué et un acide sulfoconjugué.

2. β-**Anthrol.** — Cristallise en prismes jaunâtres, plus solubles dans l'alcool que l'α-anthrol.

II

## PHÉNANTHROLS.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} & C^{21}HO^{2} \\ \text{Atom.} & C^{14}H^{10}O. \end{cases}$$

De même que l'anthracène, le phénanthrène donne naissance à deux composés dont la fonction est voisine des phénols pour l'un, et, pour l'autre, des alcools aromatiques.

On les prépare au moyen des deux acides α et β sulfophénanthréniques, soumis à l'action de la potasse fondante.

### 1. — α-**Phénanthrol.**

$$\text{En atomes :} \quad \begin{array}{rcl} CH^{4}H & — & CH \\ | & & \| \\ (OH).C^{6}H^{3} & — & CH \end{array}$$

Lamelles fusibles à + 118°. Solubles dans la benzine et le pétrole.

Ce corps est doué d'un belle fluorescence bleue.

Les éthers *méthylique* et *éthylique* sont liquides (M. Rehs).

### 2. — β-**Phénanthrol.**

$$\text{En atomes :} \quad \begin{array}{rcl} C^{6}H^{4} & — & C.OH \\ | & & \| \\ C^{6}H^{4} & — & CH. \end{array}$$

L'étude de ce corps obtenu, comme il est dit plus haut, par MM. Morton et Geyer, est trop peu avancée pour donner matière à une description.

D'après la formule ci-dessus il se rapprocherait plutôt de l'anthranol et devrait dans ce cas être dénommé *phénanthranol.*

Le mode de préparation, d'autre part, paraît au contraire placer ce corps à côté du précédent.

---

## III

Nous mentionnerons enfin, à côté des dérivés de l'anthracène, deux composés phénoliques, décrits par M. Oudmans, qui les a obtenus par distillation sèche, aux dépens du podocarpate de chaux : l'hydrocarpol et le méthanthrol.

L'*acide podocarpique* ayant pour formule $C^{34}H^{22}O^{6}$, les deux phénols en question sont :

### 1° **Hydrocarpol** $C^{32}H^{20}O^{2}$.

C'est le produit principal.

Il se présente sous la forme d'un liquide huileux, jaunâtre, dont le point d'ébullition dans le vide est situé vers + 220°.

Il se dissout dans la potasse, et se précipite quand on sursature par un acide.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Sous l'influence de l'acide nitrique il fournit un dérivé nitré.

Enfin la chaleur le décompose en formène, crésylol et méthanthrol.

### 2° **Méthanthrol** $C^{30}H^{12}O^{2}$.

Ce composé, que l'on peut rattacher au carbure $C^{30}H^{12}$, *méthanthrène* de M. Oudmans (peut être le méthylanthracène), prend naissance comme on vient de le dire, aux dépens du précédent.

Il offre l'aspect d'une masse cristalline blanche et comme feutrée.

Point de fusion + 122° environ.

Soluble dans les alcalis et dans l'éther.

---

## BIBLIOGRAPHIE

Armstrong. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 200.
Baeyer. — *Deut. Chem. Ges.*, 1872, p. 25 et 280.
Bender. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 696.
Biedermann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1873, p. 1119.
Claus et Oehler. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 312.
Claus et Zimmermann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1881, p. 1448.
Cœlm. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 609.
Diehl et Merz. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 1661.

Döbner. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 610.
Dusart. — *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XLV, p. 338.
Dusart. — *Comptes Rendus*, t. LXIV, p. 859.
Eckstrand. — *Deut. Chem. Ges.*, 1878, p. 161.
Eller. — *Deut. Chem. Ges.*, 1868, 165.
Fittig et Erdmann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1883, p. 43.
Fuchs. — *Deut. Chem. Ges.*, 1875, p. 626.
Goes. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 123.
Grabowski. — *Deut. Chem. Ges.*, 1873, p. 1065.
Graebe. — *Deut. Chem. Ges.*, 1830, p. 1848.
Griess. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 1956.
Griess. — *Proceed. of the Roy. Society*, t. XII, p. 655.
Grimaux. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 205.
Grœbe et Ludwig. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 323.
Hantsch. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 2053.
Kaufmann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 804.
Kölle. — *Deut. Chem. Ges.*, 1880, p. 1955.
Ladenburg. — *Deut. Chem. Ges.*, t. II, p. 371.
Liebermann. — *Deut. Chem. Ges.*, 1876, p. 1779.
Liebermann et Palm. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXXIII, p. 267.
Liebermann et Hagen. — — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 1427.
Liebermann et Dittler. — *Deut. Chem. Ges.*, 1874, p. 244.
Maikopar. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, p. 322.
Martins et Griess. — *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 589.
Martius. — *Bull. Soc. Chim.*, t. II, p. 408 et t. X, p. 51.
Merz et Weith. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 2714.
Morton et Geyer. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1880, t. II, p. 213
Nietzki. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 305.
Oudemans. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXX, p. 213.
Rehs. — *Deut. Chem. Ges.*, 1877, p. 1252.
Schœffer. — *Deut. Chem. Ges.*, t. II, p. 90.
Schwartz. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 2141.
Smith. — *Deut. Chem. Ges.*, 1879, p. 680.
Stenhouse et Groves. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXXIII, p. 153.
Wallach et Wichelhaus — *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 133.
Wichelhaus et Darmstœdter. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 502.
Worms. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 1815.
Wurtz. — *Comptes Rendus*, t. LXIV, p. 749.
Zincke. — *Deut. Chem. Ges.*, 1882, p. 1082.

# LIVRE II

## PHÉNOLS POLYATOMIQUES

Ce livre sera divisé en deux chapitres.

Le premier chapitre comprendra les phénols divalents : pyrocatéchine, résorcine, hydroquinon, etc.

Dans le second chapitre, nous réunirons tous les phénols multivalents : pyrogallol, phloroglucine, etc.

---

# CHAPITRE Iᵉʳ

## PHÉNOLS DIATOMIQUES

### § I

### PYROCATÉCHINE

Formules { Équiv. $C^{12}H^{6}O^{4}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}$
Atom. $C^{6}H^{6}O^{2}$ ou $C^{6}H^{4}(OH)_{(1)}(OH)_{(2)}$.

Syn. : *Orthodioxybenzol. — Acide oxyphénique. — Oxyphénol. — Acide pyrocatéchique. — Acide pyromorintannique.*

La pyrocatéchine, découverte par Reinsch, est ainsi nommée parce qu'on l'a d'abord rencontrée dans les produits de la distillation sèche du cachou. On l'a, depuis, retrouvée dans les produits provenant du même traitement appliqué à l'acide morintannique (M. Wagner), à la gomme (M. Kind), à différents tannins susceptibles de verdir les sels de fer comme celui du ratanhia, de la pyrole, de la tormentille, de la myrtille, etc. (MM. Eissfeldt, Uloth).

Enfin M. Buchner l'a également retirée de l'acide pyroligneux.

## SYNTHÈSE

La pyrocatéchine se forme par synthèse dans un grand nombre de réactions, mais il faut noter que cette formation s'accompagne ordinairement de celle de la résorcine et parfois même de celle de l'hydroquinon. Pour les composés aromatiques, en effet, c'est chose générale que la production simultanée des isomères dans les réactions qui fournissent l'un d'entre eux en quantité prédominante.

On peut préparer synthétiquement la pyrocatéchine :

1° En traitant par la potasse fondante les orthosulfophénates (M. Kékulé), réaction semblable à celle qui fournit le phénol à partir de la benzine (V. p. 466).

2° On peut remplacer les acides orthosulfophénoliques par les dérivés chlorés, bromés et iodés de l'orthosérie (M. Koerner).

$$\underbrace{C^{12}H^5ClO^2}_{\text{Ortho-chlorophénol.}} + KHO^2 = KCl + C^{12}H^6O^4$$

3° On peut aussi décomposer l'acide orthoiodosalicylique par l'oxyde d'argent (M. Lautemann).

$$\underbrace{C^{14}H^5IO^6}_{\text{Acide orthoiodo-salicylique.}} + AgHO^2 = AgI + C^2O^4 + C^{12}H^6O^4$$

## FORMATIONS ANALYTIQUES

Une réaction très nette a été observée par MM. Hlassiwetz et Barth, qui ont vu l'acide protocatéchique se dédoubler en acide carbonique et pyrocatéchine sous l'influence de la chaleur.

$$\underbrace{C^{14}H^6O^8}_{\text{Acide protocatéchique.}} = C^2O^4 + \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Pyrocatéchine.}}$$

Un grand nombre d'autres substances fournissent la pyrocatéchine parmi leurs produits pyrogénés, ainsi qu'on l'a vu plus haut, mais la réaction est beaucoup moins nette.

Citons à cet égard la décomposition pyrogénée de l'acide quinique et des quinates, qui donnent à la fois de la pyrocatéchine et de l'hydroquinon, ainsi que cela résulte des expériences de M. Woskresinsky.

## PRÉPARATION

En général on a recours à la distillation sèche du cachou, ou mieux encore des catéchines, qui constituent le résidu cristallisable du cachou épuisé par l'eau froide.

On recueille ce qui passe entre 220° et 250°.

La pyrocatéchine se solidifie par refroidissement. On la purifie par des cristallisations répétées.

Un procédé plus avantageux encore consiste à traiter le gaïacol, ou éther méthylique de la pyrocatéchine, par un courant de gaz iodhydrique, à la température de + 180° (M. Baeyer). L'alcool méthylique est entraîné à l'état d'éther iodhydrique et il reste de la pyrocatéchine.

$$\underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)}_{\text{Gaïacol.}} + HI = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Pyrocatéchine.}} + C^2H^3I$$

## PROPRIÉTÉS

C'est un corps cristallisable en lames incolores et brillantes, appartenant au système orthorhombique.

Point de fusion + 104°.

Point d'ébullition + 245°.

La saveur est amère. L'odeur, surtout de la vapeur, est très irritante.

La pyrocatéchine est soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther.

## RÉACTIONS

Elle est neutre au tournesol, et, quand elle est bien desséchée, elle résiste à l'oxydation en présence de l'air. On peut même sublimer la pyrocatéchine sur de la chaux, de la potasse ou de la baryte caustique sans l'altérer, tandis que la solution aqueuse abandonnée au contact de l'air, en présence des alcalis libres ou carbonatés, ne tarde pas à se colorer en vert, puis en brun et finalement en noir.

Les solutions aqueuses de pyrocatéchine se colorent en vert foncé sous l'influence des persels de fer. Elles réduisent les sels d'or, d'argent, de platine, et aussi la solution cuproalcaline à l'ébullition.

L'acide azotique donne beaucoup d'acide oxalique, et un peu de matière jaune qui paraît formée principalement d'un isomère de l'acide picrique.

L'action combinée du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique la fait passer à l'état de perchloroquinone $C^{12}Cl^4O^4$.

### Éthers

M. Nachbaur a fait connaître quelques éthers diatomiques de la pyrocatéchine, obtenus au moyen des chlorures.

**Éther diacétique** $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2$.

Aiguilles insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

**Éther dibenzoïque** $C^{12}H^5(C^{14}H^5O^4)^2$.

Petits cristaux rhombiques insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

**Éther monométhylique** $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^2H^3O^2)$.

Syn. : *Gaïacol.*

C'est le plus important des éthers de la pyrocatéchine.

Il existe dans le goudron de bois, et il a été isolé pour la première fois par Sainte-Claire Deville dans la distillation sèche de la résine de gaïac. La créosote en contient aussi beaucoup.

Sa fonction a été mise en évidence par M. Hlassiwetz.

M. Tiemann l'a obtenu par distillation sèche de l'*acide vanillique,* en présence de la chaux éteinte, et MM. Wright et Becket au moyen de l'*acide méthylnorhémipinique.*

C'est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle celle de la créosote.

Il bout à + 200°.

Il fournit un grand nombre de dérivés dont la description ne saurait trouver place ici. Nous dirons seulement que MM. Reimer et Tiemann l'ont transformé en vanilline au moyen du chloroforme.

**Éther diméthylique** $C^{12}H^2(C^2H^4O^2)^2$.

Syn. : *Vératrol.*

Obtenu d'abord par MM. Kœlle et Malin, on peut le préparer en distillant l'*acide vératrique* avec les alcalis.

C'est un liquide qui se solidifie vers + 15° et bout à + 205° (M. Merck).

## § II

# RÉSORCINE

Form. { Equiv. $C^{12}H^6O^4$ ou $C^{12}H^2(H^2O^2)^2$
Atom. $\text{C}^6H^6O^2$ ou $\text{C}^6H^4(H\text{O})_{(1)}\text{O}H_{(3)}$ }

Syn. : *Métadioxybenzol.*

MM. Hlasiwetz et Barth l'ont découverte en traitant le galbanum par la potasse fondante. Et c'est en quelque sorte une méthode générale qui s'applique d'abord aux gommes-résines des ombellifères, et en outre à quelques produits analogues tels que l'extrait de bois du Brésil, la résine acaroïde, etc.

La résorcine constitue le type le plus accentué des phénols bivalents, et son histoire chimique a reçu, dans ces temps derniers, des développements considérables.

## SYNTHÈSE

La résorcine peut être obtenue synthétiquement et M. Kœrner l'a préparée en faisant agir la potasse sur le *métaiodophénol.*

$$\underbrace{C^{12}H^5IO^2}_{\text{Métaiodophénol.}} + KHO^2 = KI + \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Résorcine.}}$$

MM. Oppenheim et Vogt ont ensuite proposé de partir de la benzine monochlorée $C^{12}H^5Cl$, dont on prépare d'abord l'acide sulfoconjugué : le sel de potasse de cet acide en présence de la potasse fondante fournit de la résorcine. Et cette méthode est tellement avantageuse que que la fabrication de la résorcine, si développée dans ces derniers temps, s'effectue presque exclusivement par ce moyen. On emploie environ deux parties de potasse pour une de sel, et l'opération est arrêtée dès que la coloration rouge qui se produit d'abord est sur le point de disparaître. On traite alors par l'acide chlorhydrique, puis la solution est agitée avec de l'éther qui s'empare de la résorcine. Par évaporation la résorcine cristallise en prismes incolores plus ou moins aplatis.

On purifie par cristallisation dans le toluène.

La résorcine se produit aussi, en même temps que la pyrocatéchine et phloroglucine, quand on fond le phénol avec de la soude caustique (M. Barth).

## PRÉPARATION

Au moyen du galbanum on peut aussi préparer la résorcine par le procédé de MM. Hlasiwetz et Barth. On lave préalablement la résine à l'alcool, puis on la chauffe avec deux ou trois parties de potasse et, quand la masse fondue est bien homogène, on ajoute de l'eau, puis de l'acide sulfurique et on épuise par l éther.

La résorcine, encore impure et chargée d'acides, est traitée par une solution alcaline et reprise à nouveau par l'éther qui l'abandonne par évaporation.

## PROPRIÉTÉS

La résorcine cristallise en beaux prismes rhomboïdaux. Elle fond à + 118° et bout à + 276°.

Densité : 1,2728 à 0° (M. Calderon).

Elle peut se sublimer à une température un peu inférieure à son point d'ébullition.

C'est une substance neutre au tournesol, sa saveur est désagréable. Très soluble dans l'alcool et l'éther, elle est presque insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. L'eau en dissout un peu plus que son propre poids.

Au contact de l'air la résorcine rougit un peu.

Le perchlorure de fer colore la solution aqueuse en violet foncé.

C'est un antiseptique et aussi antipyrétique.

## RÉACTIONS

L'acide sulfurique fumant dissout la résorcine avec coloration d'abord jaune, puis verte et enfin d'un bleu intense (M. Kopp).

L'acide ordinaire forme une combinaison qui peut cristalliser.

La formule est $C^{12}H^6O^4.4(S^2H^2O^8)$. (M. Malin).

Quand on dirige un courant de gaz ammoniac dans une solution éthérée de résorcine, il se sépare des gouttes oléagineuses qui, bientôt, se prennent en masse cristalline (M. Malin).

Cette combinaison est déliquescente et s'altère au contact de l'air.

Le sulfate de quinine fournit également une combinaison cristalline en petites aiguilles (M. Malin).

De plus la résorcine forme avec l'acide sulfurique divers *acides sulfoconjugués* contenant une, deux et même trois molécules sulfuriques, la dernière combinaison est obtenue avec l'acide fumant (M. Fischer, MM. Piccard et Humbert).

Ces dérivés sulfoconjugués donnent naissance à un grand nombre de sels cristallisables, et fournissent aussi des dérivés de substitution chlorés, iodés, iubiés amidés, etc.

La résorcine, en présence du chloroforme et de la soude, fournit de la *résorcyladéhyde* ou de la *résorcène-dialdéhyde* (MM. Tiemann et Reiner).

Traitée à 140° par un mélange d'acide formique et de chlorure de zinc la résorcine fournit de la *résaurine*, poudre d'un ronge foncé, soluble dans l'alcool et l'éther (MM. Nencki et Schmidt).

## ÉTHERS

Nous citerons comme types, parmi les nombreux éthers de la résorcine :

La *résorcine diacétique* ou *acétyl-résorcine* $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2$. Liquide huileux, volatil sans décomposition (M. Malin).

La *résorcine dibenzoïque* ou *benzoyl résorcine* $C^{12}H^2(C^{14}H^6O^4)^2$. Lamelles blanches, brillantes, solubles dans l'alcool (M. Malin).

Et la *résorcine diéthylique* ou *diéthylrésorcine* $C^{12}H^2(C^4H^6O^2)^2$. Liquide volatil vers 250°. C'est un éther mixte.

De même on connaît l'*éther résorcinique* $C^{12}H^4O^2(C^{12}H^{12}O^4)$ (MM. Barth et Weidel)

Ces corps fournissent de nombreux dérivés.

## DÉRIVÉS DE L'ACIDE PHTALIQUE

Les dérivés phtaliques de la résorcine présentent un intérêt exceptionnel, au point de vue théorique comme au point de vue pratique. On a dit dans les GÉNÉRALITÉS, à propos des phtaléines, les raisons pour lesquelles nous reproduisons en natation atomique seulement, les formules développées dont les auteurs ont fait usage pour représenter la constitution de ces singuliers corps.

### Phtaléine

Form. { Équiv. $C^{40}H^{12}O^{10}$ ; Atom. $C^{20}H^{12}O^{5}$ ou

$$\begin{array}{l} C^6H^4-C\left\langle\begin{array}{l}C^6H^3.OH\\C^6H^3.OH\end{array}\right\rangle O \\ \;|\qquad\;\;\; | \\ CO - O \end{array}$$

Syn. : *Fluorescéine*. — *Résorcine-phtaléine*.

On sait que c'est à partir de la résorcine que M. Baeyer a commencé l'étude des phtaléines, et fait la découverte de cette classe nouvelle de combinaisons des phénols avec des anhydrides de divers acides polybasiques (phtalique, succinique, camphorique, mellique, pyromellique, oxalique, carbonique, etc. — (V. GÉNÉRALITÉS SUR LES PHÉNOLS).

La phtaléine de la résorcine prend naissance en vertu de l'équation suivante, qui met en évidence le caractère différentiel des phtaléines et des éthers proprement dits :

$$\underbrace{C^{16}H^4O^6}_{\text{Anhydride phtalique.}} + \underbrace{2(C^{12}H^6O^4)}_{\text{Résorcine.}} = \underbrace{C^{40}H^{12}O^{10}}_{\text{Fluorescéine.}} + 2(H^2O^2)$$

Depuis M. Baeyer, l'étude de la fluorescéine a été reprise et développée, notamment par M. E. Fischer.

**Préparation.** — On chauffe à 195°-200° un mélange de deux molécules de résorcine sèche, avec une molécule d'anhydride phtalique, jusqu'à solidification de la masse. A ce moment on épuise par l'eau qui enlève diverses impuretés et laisse insoluble la fluorescéine brute. On transforme cette dernière en éther diacétique en traitant par l'anhydride acétique à l'ébullition. La fluorescéine diacétique produite est précipitée par un excès d'alcool et recristallisée dans l'acétone.

Elle peut alors être saponifiée par la potasse alcoolique, et la solution alcaline, traitée par les acides étendus, laisser déposer la fluorescéine que l'on fait cristalliser dans l'alcool (E. Fischer), puis on sèche à 100° ou 130°.

**Propriétés.** — La fluorescéine est en petits cristaux grenus, de couleur rouge brique, qui résistent à la fusion et à la volatilisation.

Peu soluble dans l'alcool et l'acétone, elle est principalement caractérisée par une magnifique fluorescence d'un vert jaunâtre qu'elle présente en solution alcaline même très étendue.

Cette propriété tranchée, et d'une extrême sensibilité, facilite singulièrement la reconnaissance de résorcine et sa séparation notamment de ses deux isomères, l'hydroquinone et la pyrocatéchine.

L'hydrogénation, par le zinc et l'acide chlorhydrique, donne naissance à la *fluorescine* (M. Baeyer), composé incolore qui par oxydation reproduit la fluorescéine.

L'oxydation de la fluorescéine n'a fourni jusqu'ici aucun dérivé de quelque intérêt.

**Dérivés.** — La fluorescéine se combine aux alcalis, elle fonctionne comme un acide faible, ou plutôt comme phénol diatomique. Ces combinaisons sont très peu stables.

Prenons pour exemple ce qui se passe avec la soude.

En traitant la fluorescéine par alcalis étendus, on obtient une solution dans laquelle la fluorescence ci-dessus mentionnée présente tout son éclat et toute sa sensibilité, puis la solution change sensiblement de couleur, et à ce moment la saturation par un acide précipite de l'*hydrate de fluorescéine* $C^{40}H^{12}O^{10} + H^2O^2$.

En prolongeant l'action de la soude, on arrive à une solution alcaline jaunâtre, de laquelle les acides précipitent d'abord l'hydrate de monorésorcine-phtaléine, en cristaux jaunâtres, puis des cristaux nacrés de *monorésorcine-phtaléine.*

Ce corps est fusible vers 200°. Peu soluble dans l'eau bouillante, il se dissout dans les alcalis, l'alcool et l'éther.

En poussant à bout l'action de la soude, et faisant fondre la fluorescéine avec l'alcali on finit par décomposer le produit en acide benzoïque et résorcine.

## ÉTHERS DE LA FLUORESCÉINE

La fluorescéine fournit des éthers véritables, saponifiables par les alcalis dans les conditions ordinaires. Dans ce cas c'est aux dépens de la fonction phénolique que s'effectue la combinaison. C'est ainsi que l'on a préparé les corps suivants :

**Fluorescéine diacétique.** — $C^{40}H^8O^6(C^4H^4O^4)^2$. Aiguilles fusibles à + 200°. Obtenue au moyen de l'anhydride acétique à l'ébullition, ce qui montre qu'il est impossible de fixer sur la fluorescéine plus de deux molécules acétiques, et, par conséquent, que c'est un phénol diatomique.

**Fluorescéine dichlorhydrique** — $C^{40}H^8O^6(HCl)^2$. Petits prismes fusibles à + 252°, provenant de l'action du perchlorure de phosphore sur la fluorescéine.

**Fluorescéine dibenzoïque.** — $C^{40}H^8O^6(C^{14}H^6O^4)^2$. S'obtient au moyen du chlorure benzoïque. Cristaux grenus fusibles à + 215°.

**Fluorescéine monoéthylique.** — $C^{40}H^{8}O^{6}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2})$. Se forme quand on fait réagir l'éther bromhydrique sur la combinaison potassique de la fluorescéine, et qu'on épuise ensuite le produit par l'éther.

Aiguilles légèrement jaunâtres, fusibles à + 155°.

**Fluorescéine diéthylique.** — $C^{40}H^{8}O^{6}(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}$. Provient de l'action de l'éther bromhydrique sur la combinaison argentique de la fluorescéine.

Cristaux tabulaires présentant une couleur jaune et une fluorescence jaunâtre.

### DÉRIVÉS DE LA FLUORESCÉINE PAR SUBSTITUTION

La substitution du chlore, du brome, de la vapeur nitreuse etc., s'effectue dans la fluorescéine sans toucher à la double fonction phénolique dont il vient d'être question à propos des éthers; et, par conséquent, chaque dérivé de substitution peut servir à son tour de point de départ pour la préparation de nouveaux éthers.

Le *chlore* attaque la fluorescéine avec tant d'énergie que la substance se désagrège et se détruit.

Avec le *brome* au contraire on obtient plusieurs composés bromosubstitués, de même qu'avec l'iode.

**Bromofluorescéine** $C^{40}H^{11}BrO^{10}$.

Quand on met en présence une molécule de fluorescéine avec une molécule de brome, chacune étant séparément dissoute dans l'acide acétique, le produit de la réaction finit par se prendre en une masse cristalline rougeâtre de bromofluorescéine.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone et l'acide acétique.

Elle se combine à l'acide acétique pour donner des éthers acétiques peu étudiés jusqu'ici.

**Dibromofluorescéine** $C^{40}H^{10}Br^{2}O^{10}$.

S'obtient comme la précédente en prenant deux molécules de brome au lieu d'une seule.

Aiguilles brunes, d'un éclat vert foncé, fusibles à 260-270°.

L'*éther diacétique de la dibromofluorescéine* cristallise en aiguilles incolores fusibles à 208°-210°.

On n'a pas obtenu, jusqu'à présent, la tribromofluorescéine.

### Tétrabromofluorescéine $C^{40}H^{8}Br^{4}O^{10}$.

Syn. : *Éosine.*

On connaît l'importance de ce produit au point de vue tinctorial.

*Préparation.* — On soumet la fluorescéine en solution alcoolique, ou mieux, en

solution acétique, à l'action de quatre molécules de brome ou un peu plus. Au bout de quelque temps l'éosine se dépose.

Quand on opère en solution alcoolique il faut refroidir avec soin. Pour purifier le produit on redissout dans un alcali, précipite par un acide et reprend par l'alcool. L'éosine cristallise en entraînant une molécule d'alcool.

$$C^{40}H^{8}Br^{4}O^{10} + C^{4}H^{6}O^{2}$$

L'éosine pure est amorphe.

*Réactions.* — La substitution par le brome paraît exagérer les propriétés acides de la fluorescéine, aussi l'éosine se combine-t-elle aux bases avec assez d'énergie pour que l'acide acétique ne puisse la déplacer que d'une manière incomplète.

Les sels alcalins sont seuls solubles.

*Éosinate de potassium* $C^{40}H^{6}Br^{4}K^{2}O^{10} + 5(H^{2}O^{2})$.

Prismes clinoédriques très petits. Faces : $p$, $g^1$, $h^1$, etc.

L'aspect de ces cristaux les ferait au premier abord ranger dans le système rhomboédrique.

On l'obtient en traitant, en solution concentrée, l'éosine en excès par la potasse. La concentration, suivie de refroidissement, provoque le dépôt d'un hydrate à six molécules d'eau qui constitue l'*éosine soluble* du commerce. On reprend dans l'alcool étendu de son volume d'eau, qui laisse déposer les cristaux à cinq molécules d'eau ci-dessus décrits.

L'éosinate de potasse est soluble dans deux fois son poids d'eau, peu soluble dans l'alcool.

Les solutions concentrées ne sont pas fluorescentes. Étendues elles offrent au contraire une fluorescence magnifique d'un rose verdâtre, d'un éclat tout spécial.

Étendu de 150 parties d'eau, l'éosinate de potasse précipite presque tous les métaux à l'exception du cadmium, du nickel et du magnésium.

*Éosinate d'ammonium* $C^{40}H^{6}Br^{4}(AzH^{4})^{2}O^{10}$.

Aiguilles rouges peu stables.

### Éthers de l'éosine

*Éosine diacétique* $C^{40}H^{4}Br^{4}O^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

Aiguilles incolores, fusibles à $+278°$, obtenues par l'action de l'anhydride acétique bouillant sur l'éosine.

*Éosine dichlorhydrique* $C^{40}H^{4}Br^{4}O^{6}(HCl)^{2}$.

Petites aiguilles incolores préparées au moyen du perchlorure de phosphore.

*Éosine monoéthylique* $C^{40}H^{4}Br^{4}O^{6}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2})$.

On en connaît deux variétés isomériques.

1. *Éthyléosine rouge.* Syn. *Érythrine.*

S'obtient en chauffant un mélange équimoléculaire d'éosinate et de sulfovinate de potasse. L'éthyléosinate de potasse formé est décomposé par l'acide acétique.

Aiguilles rouges groupées en faisceau. Couleur rouge métallique.

2. *Éthyléosine incolore.* — Quand on traite l'éosinate d'argent par l'éther iodhydrique, on obtient un mélange d'*éthyléosine incolore* et de *diéthyléosine* ou éosine diéthylique.

On les sépare au moyen d'une solution alcoolique de potasse qui ne dissout que l'éosine monoéthylique incolore qui cristallise en aiguilles jaunes.

*Éosine diéthylique* $C^{40}H^{4}Br^{4}O^{6}(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}$. — Obtenue comme il vient d'être dit. Cristaux rouges rhomboédriques peu solubles dans l'alcool, solubles dans le chloroforme et l'acide acétique avec coloration rouge.

L'iode fournit également des composés iodosubstitués parmi lesquels nous citerons quelques dérivés employés comme matières colorantes.

**Diiodofluorescéine** $C^{40}H^{10}I^{2}O^{10}$.

Couleur orange.

**Tétraiodofluorescéine** $C^{40}H^{8}I^{4}O^{10}$.

Correspondant à l'éosine. — Couleur rouge violacée, etc.

**Dinitrofluorescéine** $C^{40}H^{10}(AzC^{4})^{2}O^{10}$.

On la prépare en dissolvant une partie de fluorescéine dans 20 parties d acide sulfurique monohydraté, que l'on refroidit ensuite au-dessous de 10°, et auquel on ajoute alors deux parties d'acide nitrique fumant. Le produit est ensuite précipité par l'eau, ce qui donne une masse jaune qu'on n'a pas encore réussi à faire cristalliser.

Peut-être serait-il plus facile d'y arriver en saponifiant le composé suivant :

*Dinitrofluorescéine diacétique.* — On l'obtient en traitant la dinitrofluorescéine par l'anhydride acétique à l'ébullition ; ou encore en nitrant la fluorescéine diacétique (V. p. 586).

Aiguilles jaunes insolubles dans l'eau.

*Hydrate de dinitrofluorescéine.* — La dinitrofluorescéine se dissout en rouge brunâtre dans la potasse, mais bientôt la couleur passe au bleu. A ce moment, il s'est formé de l'hydrate de dinitrofluorescéine, précipitable en poudre jaune par les acides, et susceptible de donner dans l'alcool des cristaux rouges de formule

$$C^{40}H^{12}(AzO^{4})^{2}O^{12}.$$

**Tétranitrofluorescéine** $C^{40}H^{8}(AzO^{4})^{4}O^{10}$.

S'obtient en traitant directement la fluorescéine par l'acide nitrique fumant.

s'établit une réaction violente de laquelle résulte un mélange d'acide phtalique et de tétranitrofluorescéine.

Prismes jaune clair, solubles dans l'eau bouillante.

Teint la soie en rouge orangé assez stable.

C'est un composé détonant qui peut donner naissance à un *éther diacétique* incolore.

Les deux nitrofluorescéines, soumises à l'action réductrice du zinc et de l'acide chlorhydrique, donnent naissance à des dérivés amidés cristallisés, mais instables.

On connaît aussi la **Dibromodinitrofluorescéine** $C^{40}H^{8}Br^{2}(AzO^{4})^{2}O^{10}$.

Prismes jaunes brillants. Donnant naissance à un éther acétique cristallisé fusible à $+250^{0}$.

Parmi les matières colorantes qui viennent se ranger à côté de celles dont il vient d'être question on peut encore mentionner :

La **chrysoline** ou benzylfluorescéine. Couleur jaune.

Les **auréosines.** — Matières colorantes jaunes orangées, produites par l'action des hypochlorites ou hypobromites sur la fluorescéine.

Les **rubéosines.** — Couleurs rouges produites par l'action de l'acide nitrique sur les auréosines.

Enfin le *rose Bengale* et la *Phloxine*, couleurs rouges violacées qui sont les dérivés iodés et bromés d'une fluorescéine distincte de la précédente, etc.

## Homofluorescéine $C^{46}H^{18}O^{10}$.

Nous plaçons à côté de la fluorescéine l'homofluorescéine de M. Schwarz, bien qu'on l'ait obtenue à partir de l'orcine et non de la résorcine.

Elle a été considérée comme de la triméthylfluorescéine, mais il paraît plus probable qu'elle dérive de l'anhydride d'un homologue de l'acide phtalique.

Ce serait donc une *homophtaléine* de la résorcine.

Quoi qu'il en soit, ses propriétés et ses réactions sont très voisines de celles de la fluorescéine.

**Préparation.** — On fait chauffer, au réfrigérant ascendant, une partie d'orcine, deux parties de solution saturée de sel marin, huit parties environ de lessive de soude au dixième et une partie de chloroforme. Il se produit bientôt un précipité cristallin constitué par le sel de soude de l'homofluorescéine, on le sépare et on le dissout à l'ébullition dans l'acide acétique, qui laisse déposer l'homofluorescéine cristallisée par le refroidissement.

**Propriétés.** — Aiguilles présentant l'apparence de la *murexide*, insolubles dans l'éther et le chloroforme, peu solubles à froid dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique.

**Dérivés.** — M. Schwarz a décrit les dérivés *métalliques, éthérés, etc.*, homologues de ceux de la fluorescéine. Il en est de même des dérivés de substitution : *bromés, amidés, nitrés*, etc.

Nous citerons seulement l'*homoéosine* ou tétrabromo-homofluorescéine, $C^{46}H^{14}Br^{4}O^{10}$ en lamelles d'un rouge brun, etc.

## Phtaléine de la benzine et de la résorcine

Équiv. $C^{40}H^{14}O^{8}$

Atom.

$C \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^3(OH)^2 \end{cases}$

$C^6H^4$ — $C$ — $O$ — $CO$ (cycle : $C^6H^4 < \overset{C}{\underset{CO}{}} > O$)

De même que le phénol et la benzine donnent naissance à une sorte de phtaléine mixte, de même la résorcine a fourni, toujours à M. Von Pechmann, un composé correspondant.

On l'obtient en chauffant vers $+200°$, pendant une heure, un mélange de résorcine avec deux parties d'acide benzoyl-benzoïque. On lave à l'eau bouillante, puis on dissout dans l'ammoniaque. En évaporant au bain-marie, on obtient des flocons d'un rouge brunâtre qu'on fait cristalliser dans le chloroforme et l'acétone. Les cristaux ainsi préparés retiennent une molécule de chloroforme qu'ils perdent par fusion.

La combinaison chloroformique indiquée plus haut est en prismes fusibles à $+114°$.

Après élimination du chloroforme, le point de fusion du produit s'élève à $+116°$.

Cette phtaléine est soluble dans les différents dissolvants sauf l'eau, le pétrole léger.

Les solutions alcalines sont colorées en rouge et, à l'ébullition, il y a décomposition en résorcine et acide benzoylbenzoïque, sorte de saponification qui rapproche cette phtaline des éthers ordinaires.

**Dérivés.** — Une solution acétique de la phtaléine mixte étant chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, on voit bientôt se former un dépôt cristallin

$$C^{80}H^{26}O^{14}$$

C'est un **éther mixte** formé avec perte de $H^2O^2$

$$2(C^{40}H^{14}O^{8}) - H^2O^2 = C^{80}H^{26}O^{14}$$

Ce composé cristallise en aiguilles incolores, fusibles à $+285°$. Il peut régénérer la phtaléine qui lui a donné naissance. Un autre éther de la phtaléine, qui fonctionne comme alcool diatomique, s'obtient au moyen de l'acide acétique anhydre.

**Éther diacétique.** — Beaux prismes fusibles à $+137°$. Enfin on a décrit aussi un

**Dérivé bibromé** $C^{40}H^{12}Br^{2}O^{8}$ en cristaux fusibles à $+219°$.

## Phtaléine de la dirésorcine

Formule { Équiv. : $C^{64}H^{22}O^{20}$
Atom. : $C^{6}H^{4}-C[C^{6}H^{2}(OH)^{2}-C^{6}H^{3}.(OH)]^{2}$, avec $C^{6}H^{4}$ lié à CO et C lié à O : $CO-O$ }

Nous dirons enfin un mot de la phtaléine de la dirésorcine obtenue par M. Link au moyen de l'anhydride phtalique et de la dirésorcine, en présence du chlorure d'étain.

On sait que la *dirésorcine* se forme, en même temps que la phloroglucine, quand on traite la résorcine par la potasse fondante (MM. Barth et Schreder). C'est une substance qui cristallise en prismes fusibles à $+310°$ d'après MM. Bénédikt et Julius. Elle répond à la formule

$$C^{24}H^{10}O^{8}+2(H^{2}O^{2})$$

On n'est pas encore bien fixé sur son rôle comme alcool multivalent.

Elle fournit de nombreux dérivés.

La phtaléine de cette dirésorcine cristallise en aiguilles ou en lamelles selon qu'elle retient ou non de l'eau de cristallisation.

Elle se dissout dans l'eau bouillante, l'acide sulfurique la dissout avec coloration violette.

Les solutions alcalines sont colorées en bleu indigo.

## Phtaline de la résorcine

Formule { Équiv. : $C^{40}H^{14}O^{10}$
Atom. : $C^{6}H^{4}$ lié à $CH$ et à $CO^{2}H$ ; $CH$ lié à $C^{6}H^{3}.OH$ et à $C^{6}H^{3}.OH$, ces deux groupes reliés par $O$ }

Syn. : *Fluorescine.*

C'est le dérivé par hydrogénation de la fluorescéine; on le prépare au moyen de l'acide chlorhydrique et du zinc (M. Baeyer.) Par oxydation ce composé régénère la fluorescéine; traité par l'acide sulfurique il ne paraît pas donner de *phtalidine*, ni par suite de *phtalidéine* de la résorcine.

On lui connaît comme dérivé un

**Éther dichlorhydrique** que l'on prépare au moyen de la chlorofluorescéine réduite, en solution alcoolique, par la soude et le zinc. Aiguilles incolores, fusibles à + 226° (M. Baeyer.)

## Phtaline de la benzine et de la résorcine

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{16}O^{8}$

Atom. . . . $C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH \langle \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^3.(OH)^2 \end{matrix} \\ CO^2H \end{matrix}$

Syn. : *Acide dioxytriphénylméthane-carbonique.*

Cet isomère de la phtaline du phénol (Voy. p. 487) a été découvert par M. Von Pechmann, par réduction de la phtaléine correspondante au moyen de l'ammoniaque et du zinc en poudre.

**Propriétés.** — Cristaux réfringents, fusibles à + 184°.

L'acide sulfurique concentré paraît fournir une phtalidine correspondante.

---

Les phtaléines ne sont pas des formations isolées, ainsi que le prouve l'existence des composés suivants, dont la formation et la constitution sont analogues.

## Résorcine-oxaléine

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{14}O^{14}$.

Atom. . . . $C^6H^3,OH \langle \begin{matrix} CO \\ O \end{matrix} \rangle C[C^6H^3(OH)^2]^2$.

Syn. : *Dirésorcine-acétone.*

Les récents travaux de MM. Claus et Andreæ conduisent à admettre que le composé primitivement décrit par M. Claus sous le nom de dirésorcine acétone n'est autre que l'oxaléine de la résorcine.

Elle se prépare en chauffant en tubes scellés, vers + 200°, trois molécules d'acide anhydre avec une molécule de résorcine.

**Propriétés.** — Poudre rouge soluble dans les alcalis, avec fluorescence verte, soluble aussi dans l'alcool et dans l'éther.

**Dérivés.** — Les éthers diacétique et triacétique, ainsi que l'acide sulfoconjugué sont cristallisables.

Par substitution, on a obtenu également un *dérivé pentabromé* et un *dérivé tétranitré* qui cristallisent.

**Résorcine-succinéine** $C^{32}H^{12}O^{10}$ (Nencki et N. Sieber).

On en connaît deux : la *résorcine-succinéine normale* et la *résorcine-isosuccinéine*, dérivée de l'acide isosuccinique.

A la suite des succinéines de la résorcine, on peut encore mentionner :

La **résocyanine** $C^{24}H^{18}O^{12} + 2(H^2O^2)$ de Wittemberg, ou β-*méthylombelliférone*, doit être rapprochée (au moins par son mode de préparation au moyen de l'acide citrique et de l'acide sulfurique) de la résorcine-citréine, dont la composition n'est pas encore bien établie.

La **résorcine-tartréine** (M. Fraude), dérivée de l'acide tartrique.

La **résorcine-citréine** (M. Fraude), dérivée de l'acide citrique.

Et la **résorcine-benzéine** (M. O. Döbner), laquelle est cristallisable et fournit de nombreux dérivés.

## DÉRIVÉS DE L'ACIDE SALICYLIQUE

### Salicylrésorcine

$C^{26}H^{10}O^8$

L'acide salicylique se combine à la résorcine et, suivant les conditions de l'expérience, le produit est différent. Met-on la résorcine et l'acide salicylique seulement en présence, on obtient vers + 200° un mélange assez complexe dont on parvient à séparer de la salicylrésorcine (M. Michael) comparable au salicylphénol (V. p. 491). L'équation génératrice est du même ordre.

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique}} + \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Résorcine}} = H^2O^2 + \underbrace{C^{26}H^{10}O^8}_{\text{Salicylrésorcine.}}$$

**Propriétés.** — Cristaux lamelleux fusibles vers + 134°. Insoluble dans l'eau froide, soluble dans la benzine et dans l'alcool. L'acide carbonique le précipite de ses solutions alcalines. L'anhydride acétique fournit un dérivé acétique L'amalgame de sodium donne naissance à un carbinol $C^{26}H^{12}O^8$ qui est *alcool-diphénol.*

Enfin l'action du chlorure de zinc sur la salicylrésorcine ou bien l'action simultanée de l'acide salicylique et du chlorure de zinc sur la résorcine donnent naissance à un éther mixte de la salicylrésorcine, qui peut être considérée comme le premier anhydride de ce produit.

Cet *éther salicylrésorcinique* est lui-même susceptible de fournir de nombreux dérivés.

## DÉRIVÉS DE LA RÉSORCINE PAR SUBSTITUTION

Ils sont extrêmement nombreux. Nous citerons seulement les principaux.

### **Pentachlororésorcine** $C^{12}H^{6}Cl^{5}O^{4}$ (Stenhouse).

S'obtient en traitant la résorcine par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, en maintenant toujours un petit excès de ce dernier.

Après vingt-quatre heures, on recueille le produit et on le fait cristalliser dans le sulfure de carbone.

Cristaux volumineux, fusibles à + 92°.

Dans l'eau bouillante elle se dissout en petite quantité et se sépare sous l'influence du refroidissement, sous forme d'une masse blanche qui paraît être un hydrate.

Les termes inférieurs de la substitution chlorée ont été obtenus et étudiés par M. G. Reinhard.

### **Tribromorésorcine** $C^{12}H^{3}Br^{3}O^{4}$ (Hlasiwetz et Barth).

Se produit quand on mélange de l'eau saturée de brome avec une solution aqueuse de résorcine.

Aiguilles fines, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool. Ce composé renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd à + 100°.

### **Pentabromorésorcine** $C^{12}HBr^{5}O^{4}$ (Stenhouse).

On la prépare en mettant en présence parties égales de résorcine et de brome, ce dernier étant additionné d'environ cent fois son poids d'eau. On recristallise le produit dans le sulfure de carbone.

Prismes incolores, fusibles à + 113°,5.

Peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans la benzine.

La solution alcoolique bouillante dépose des cristaux de tribromorésorcine.

Chauffée à + 150° elle perd du brome et fournit la *tribromorésoquinone* $C^{12}HBr^{3}O^{4}$ (Liebermann et Dittler).

La conclusion qui ressort de ces expériences, c'est que la pentabromorésorcine n'est autre qu'un composé d'addition de la résorcine tribromée.

Et il en est sans doute de même pour la pentachlororésorcine.

Disons toutefois que l'étude de la tribromorésoquinone a été reprise par MM. Bénédikt et Claassen, qui la rattachent à la dirésorcine et par suite au diphényle. De nouvelles expériences sont nécessaires pour fixer la véritable nature des composés en question.

Les *résorcines* **mono** et **triiodées** ont été décrites la première fois par Stenhouse, la seconde par MM. Michael et Norton.

Les résorcines **chlorobromées** ont été préparées par M. Reinhard.

M. Fèvre a fait connaître la **mono-nitroso-résorcine** et son dérivé bibromé.

La **dinitroso-résorcine** a été décrites par M. A. Fitz.

### **Nitrorésorcine** $C^{12}H^5(AzO^4)O^4$ (M. Weselsky).

Elle se forme secondairement dans la préparation de la *diazorésorcine*.

Aiguilles jaunes feutrées, fusibles à + 115°.

Par addition de brome elle fournit la *dibromo-nitrorésorcine*,

$$C^{12}H^3Br^2(AzO^4)O^4.$$

Lamelles brillantes fusibles à + 147°.

La nitrorésorcine soumise à l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain donne naissance au chlorhydrate d'*amidorésorcine* $C^{12}H^5(AzH^2)O^4.HCl$.

Deux **résorcines dinitrées** ont été décrites par MM. Bénédik et Hübl.

### **Trinitrorésorcine** $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^4$ (M. Chevreul).

Syn. : *Acide oxypicrique*, — *Acide styphnique*.

Il a été découvert, en 1818, par M. Chevreul.

Il se produit quand on traite par l'acide nitrique les gommes résines des ombellifères. Analysé par M. Erdmann, il a été identifié par M. Schrœder avec l'acide oxypicrique.

M. Bantlin admet en outre que la trinitrorésorcine prend naissance quand on traite par l'acide nitrique le métanitrophénol ou les dinitrophénols.

**Préparation.** — On dissout la résorcine dans son poids d'eau bouillante, on laisse refroidir vers 50° puis on verse peu à peu dans de l'acide nitrique (D = 1,45) refroidi au-dessous de 0°, environ huit parties. On obtient ainsi une liqueur azotique que l'on mélange avec environ trois fois son poids d'acide sulfurique refroidi, et au bout de 20 minutes on précipite le produit par l'eau glacée.

La trinitrorésorcine impure est recristallisée dans l'eau bouillante.

**Propriétés.** — Elle se présente en prismes hexagonaux jaunâtres.

Point de fusion + 173°,5.

La saveur est astringente.

Soluble dans 160 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

**Réactions.** — Les solutions colorent l'épiderme en jaune à la manière de l'acide picrique.

L'hypochlorite de chaux, ou le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique la transforment à froid en chloropicrine.

C'est un acide qui rougit le tournesol et décompose les carbonates.

**Dérivés.** — Cet acide, qui fonctionne comme bibasique, se combine aux bases pour former des sels dont la plupart font explosion quand on les chauffe.

Ces composés salins cristallisent généralement bien.

En outre on connaît un *éther oxypicrique* (M. Stenhouse),

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{12}H^3(AzO^4)^3O^4.$$

Le cyanure de potassium agissant sur la trinitrorésorcine donne naissance à la *résorcine-indophane* (M. Schrœder),

$$C^{18}H^4Az^4O^{12}$$

en aiguilles violettes, solubles dans l'eau, qu'elles colorent en bleu, insoluble dans l'alcool et l'éther.

La trinitrorésorcine est énergiquement attaquée par l'acide chlorhydrique et l'étain, et par refroidissement on voit cristalliser un chlorure double d'étain et de **triamidorésorcine** $C^{12}H^3(AzH^2)^3O^4$.

Le chlorhydrate de triamidorésorcine abandonné au contact de l'air, ou traité par le perchlorure de fer, fournit du *chlorhydrate* d'**amido-diimidorésorcine**.

## Thiorésorcine $C^{12}H^6S^4$ (M. Pazschke).

Ce produit porte également le nom d'*éther phényldisulfhydrique*.

La substitution affecte donc ici un caractère à part.

---

La résorcine donne également naissance à des dérivés diazoïques et tétrazoïques. Ils ont été étudiés surtout par M. Weselsky.

Ils sont employés comme matières colorantes.

## Diazorésorcine $C^{36}H^{10}Az^2O^{12}$.

S'obtient en dirigeant un courant d'acide azoteux dans une solution éthérée de résorcine,

$$3(C^{12}H^6O^4) + 2(AzO^5) = \underbrace{C^{36}H^{12}Az^2O^{12}}_{\text{Diazorésorcine.}} + 3(H^2O^2).$$

**Propriétés.** — La diazorésorcine cristallise en grains brunâtres et d'un éclat métallique. Elle se dissout facilement dans les solutions alcalines, qu'elle colore en bleu violacé.

**Dérivés.** — L'action des acides sulfurique ou chlorhydrique la transforme en *diazorésorufine*

$$C^{72}H^{18}Az^4O^{18},$$

provenant de l'union de deux molécules de diazorésorcine avec élimination de $3(H^2O^2)$.

Cristaux grenus d'un brun rouge. La solution alcaline est cramoisie.

L'action combinée de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur la diazorésorcine ou la diazorésorcine donne naissance à l'*hydro-diazorésorufine*

$$C^{72}H^{20}Az^4O^{18}.$$

Enfin le chlorure acétique, agissant à 100° sur la diazorésorcine, fournit de la *dihydro-diazorésorcine*

$$C^{36}H^{10}Az^2O^{10}$$

en lamelles semblables à l'or mussif.

La solution ammoniacale est fluorescente, et ce caractère persiste sur la soie teinte au moyen de cette solution ammoniacale.

L'*éther diéthylique* cristallise en aiguilles fusibles à + 202°.

## **Tétrazorésorcine** $C^{36}H^6Az^4O^{12}$.

On l'obtient par le traitement à chaud de la diazorésorcine par l'acide nitrique concentré.

L'azotate cristallise en aiguilles rouge grenat, d'un éclat métallique, solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool.

La tétrazorésorcine fournit, comme la diazorésorcine, un grand nombre de dérivés tels que

La **tétrazorésorufine**;
La **dihydro-tétrazorésorufine**;
L'**hydramido-tétrazorésorufine**;
L'**hydro-imido-tétrazorésorufine**; etc.

Enfin on connaît un assez grand nombre de composés azoïques mixtes dans lesquels entre la résorcine.

Le premier des composés de ce genre a été obtenu par M. Jaeger. C'est l'**azobenzol-résorcine** ou *dioxyazobenzol.*

Les **azotoluols-résorcine** (MM. Wallach et Fischer).

L'**azoxylo-résorcine** — id. —

Les **diazobenzols-résorcine** id. —

Etc., sont des composés du même genre, leur étude trouvera place dans la description des Composés azoïques.

§ III

# HYDROQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^6O^2$. ou $C^{12}H^2(H^2O^2)^2$.
Atom. . . . $C^6H^6O^2$ ou $C^6H^4OH_{(1)}\text{-}OH_{(4)}$.

Syn. : *Hydroquinone, — Paradioxybenzol.*

Depuis que l'hydroquinone a été découverte par Wöhler dans les produits de la distillation sèche de l'acide quinique, ce composé curieux a été retiré d'une manière analogue de divers extraits de plantes telles que l'*Uva Ursi*, le *Rhododendron ferruginensis* (M. Uloth, M. Hesse).

D'autre part, le dédoublement de l'*arbutine* (V. p. 366), en présence de l'émulsine, a fourni, outre du glucose, un corps que M. Kawalier a nommé *arctuvine*, et que M. Strecker a identifié avec l'hydroquinone.

L'hydrogénation de la quinone, au moyen de l'acide sulfureux, a permis également à Wœhler d'effectuer une reproduction artificielle de l'hydroquinone à partir de la quinone,

$$C^{12}H^4O^4 + S^2H^2O^6 + H^2O^2 = C^{12}H^6O^4 + S^2H^2O^8.$$

La synthèse de l'hydroquinone a été réalisée ensuite à partir des dérivés du phénol.

En faisant bouillir le sulfate de paradiazophénol avec de l'eau acidulée, M. Griess a obtenu de l'hydroquinone, par une formation parallèle à celle qui donne le phénol au moyen du diazobenzol.

Le para-iodophénol, chauffé vers $+180^0$ avec de la potasse, fournit également de l'hydroquinone

$$C^{12}H^5IO^2 + KHO^2 = C^{12}H^6O^4 + KI.$$

Enfin l'oxydation ménagée de l'aniline au moyen de l'acide chromique peut aussi, comme l'a récemment fait voir M. Nietzki, donner naissance à une forte proportion d'hydroquinone, et cette réaction tend à se substituer de plus en plus à l'ancien mode de préparation de l'hydroquinone à partir de l'acide quinique.

## PRÉPARATION

Anciennement on obtenait l'hydroquinone aux dépens de l'acide quinique en employant l'un des deux procédés indiqués par Wöhler.

Ou bien on purifiait le produit de la distillation sèche de l'acide quinique en reprenant par l'eau, éliminant l'acide benzoïque et faisant recristalliser à plusieurs reprises l'hydroquinone.

Ou, plus commodément, on traitait la quinone, préalablement tirée de l'acide quinique au moyen du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, par un agent réducteur (acide sulfureux ou acide iodhydrique).

Dans ce cas il n'y a qu'à évaporer le produit pour le faire cristalliser.

Actuellement on se sert de préférence de la réaction indiquée par M. Nietzki.

Dans 30 parties d'eau, on dissout 8 parties d'acide sulfurique, et 1 partie d'aniline; on refroidit soigneusement et on ajoute peu à peu 2 parties 1/2 de bichromate de potasse, en agitant et évitant de laisser la température s'élever.

Parmi les produits qui prennent naissance, figurent en proportion notable la quinone et l'hydroquinone.

On fait passer de l'acide sulfureux pour hydrogéner toute la quinone, après quoi on agite avec de l'éther, qui sépare l'hydroquinone.

On purifie par cristallisation dans le toluène bouillant.

## PROPRIÉTÉS

L'hydroquinone cristallise en prismes incolores appartenant au système orthorhombique.

Formes principales : $h'$, $g'$, $b'\,{}^1/_2$, p (M. Hesse).

La saveur est comme un peu sucrée.

Le point de fusion est à $+177^{\circ}$.

Chauffée progressivement, elle se sublime en lames brillantes.

Brusquement, elle se dédouble en hydrogène, quinone et quinhydrone (M. Hesse).

Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

## RÉACTIONS

L'une des plus importantes est celle qui résulte de l'action ménagée des agents oxydants.

Dans ces conditions il se forme de la quinone, qui se combine avec l'hydroquinone non attaquée, pour former une belle substance cristallisée en aiguilles vertes présentant un éclat métallique, c'est la *quinhydrone* ou *hydroquinone verte* (Wöhler),

$$2(C^{12}H^6O^4), + O^2 = C^{12}H^4O^4(C^{12}H^6O^4) + H^2O^2.$$

On peut également l'obtenir en mélangeant, en proportions moléculaires, deux dissolutions de quinone et d'hydroquinone.

On peut, enfin, réduire en partie la quinone par les agents réducteurs tels que l'acide sulfureux.

L'hydroquinone verte est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, mais l'ébullition soutenue la détruit.

Un excès d'acide sulfureux la convertit en hydroquinone.

L'oxydation la transforme en quinone.

On a décrit un certain nombre de dérivés chlorés par substitution que l'on peut envisager comme se rattachant simultanément à la quinone et à l'hydroquinone (M. Staedeler, M. Graebe, etc.).

D'après M. Wichelhaus, la véritable formule de la quinhydrone serait non pas

$$C^{24}H^{10}O^{8},$$

Mais bien $C^{36}H^{14}O^{12}$,

Et l'hydroquinone verte ferait partie de la série suivante

| | |
|---|---|
| Phénoquinone. . . . . . . . . | $C^{36}H^{14}O^{8}$ |
| Quinhydrone. . . . . . . . . . | $C^{36}H^{14}O^{12}$ |
| Pyrogalloquinone. . . . . . . . | $C^{36}H^{14}O^{16}$ |
| Purpurogalline. . . . . . . . . | $C^{36}H^{14}O^{18}$ |

De nouvelles expériences sont nécessaires avant d'adopter cette formule pour l'hydroquinone verte.

L'oxydation de l'hydroquinone, quand on ne l'arrête pas en chemin, fournit la quinone ou *benzoquinone*,

$$C^{12}H^{6}O^{4} + O^{2} = C^{12}H^{4}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Ce composé, des plus intéressants, représente en quelque sorte l'aldéhyde de l'hydroquinone.

Il constitue le type d'une série de composés analogues qui seront étudiés en même temps que lui à côté des aldéhydes (Voir Quinones).

L'action combinée de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse transforment l'hydroquinone en un *chloranile* $C^{12}Cl^{4}O^{4}$ ou quinone perchlorée.

C'est le résultat ultime des réactions chlorurantes sur un grand nombre de corps susceptibles de fournir soit la quinone, soit l'hydroquinone.

## ÉTHERS

Les éthers proprement dits de l'hydroquinone sont encore peu connus à l'heure actuelle.

Les premiers que l'on ait décrits, étaient obtenus à partir de l'acide quinique. Tel est le cas des deux acides suivants, étudiés par M. Hesse.

**Acide phosphohydroquinonique.**

**Acide disulfohydroquinonique.**

M. Hesse a en outre obtenu, au moyen de l'hydroquinone et de l'acide sulfurique fumant, les acides **sulfodihydroquinonique** et **disulfodihydroquinonique.**

Le dernier est susceptible de cristalliser.

D'autre part, Wöhler a fait connaître deux *sulfhydrates* d'hydroquinone, tous les deux cristallisables. Ils ont pour formule :

$$4(C^{12}H^6O^4)H^2S^2.$$
$$3(C^{12}H^6O^4)H^2S^2.$$

Ce ne sont pas des éthers sulfhydriques.

L'eau les décompose en acide sulfhydrique et hydroquinone.

Parmi les éthers mixtes on peut citer :

La **méthylhydroquinone** $C^{12}H^4O^2(C^2H^4O^2)$, qui se rencontre à côté de l'hydroquinone dans les produits de dédoublement de l'arbutine. On peut aussi la préparer en faisant réagir le méthylsulfate de potasse sur l'hydroquinone.

Cette même réaction fournit également la **diméthylhydroquinone** $C^{12}H^2(C^2H^4O^2)^2$, cristaux fusibles vers +55° (MM. Hlasiwetz et Habermann), dont on connaît plusieurs dérivés chlorés, bromés, nitrés, qui peuvent s'envisager comme dérivés des chlorobromohydroquinones.

## DÉRIVÉS PHTALIQUES

Ils ont été étudiés d'abord par M. F. Grimm, et, avant M. Baeyer, on en connaissait deux surtout qui prennent simultanément naissance quand on chauffe vers 140° l'hydroquinone avec de l'acide phtalique et de l'acide sulfurique.

Le produit principal est la phtaléine de l'hydroquinone, le produit secondaire, du moins comme quantité, est la quinizarine, dont nous allons parler en premier lieu.

## Quinizarine

$$C^{28}H^8O^8$$

C'est un isomère de l'alizarine, à laquelle elle ressemble beaucoup. Elle teint en rouge le coton mordancé, l'aspect des solutions alcalines se rapprochant beaucoup de celles de l'alizarine (V. Alcools a fonction mixte).

La quinizarine cristallise en lamelles ou en aiguilles rouges.

Elle fond à + 193°-195°.

En solution dans l'éther ou dans l'acide sulfurique, la quinizarine présente une fluorescence très accentuée, d'un jaune tirant sur le vert, avec un spectre d'absorption caractéristique et qui permet de distinguer la quinizarine de l'alizarine.

## Phtaléine de l'hydroquinone

Formules
- Équiv. . . . $C^{40}H^{12}O^{10}$
- Atom. . . . $C^6H^4 \langle C(C^6H^3OH)(C^6H^3OH)O \rangle$, $CO$, $O$ — $C^6H^4$ lié à $C$ (portant $C^6H^3OH$ et $C^6H^3OH$, reliés par $O$) et à $CO$, $C$ et $CO$ reliés par $O$.

Purifiée par cristallisation dans l'alcool, elle fixe une molécule du dissolvant, qu'elle perd à + 100°, pour former le composé

$$C^{40}H^{12}O^{10} + C^4H^6O^2.$$

**Propriétés.** — La phtaléine de l'hydroquinone est incolore. Elle cristallise en aiguilles.

Son point de fusion est voisin de 227°.

**Réactions.** — La potasse et l'ammoniaque la dissolvent avec une coloration violette, mais sans l'attaquer, même à l'ébullition.

**Dérivés.** — Le chlorure acétique donne vers 110° une combinaison acétique dont la formule n'a pas été bien déterminée.

M. Ekstrand, qui a repris dernièrement l'étude de la phtaléine de l'hydroquinone, a décrit les dérivés suivants.

*Éther diacétique.* — En cristaux incolores, fusibles à 210°.

*Dérivé pentabromé.* — Cristaux tabulaires, fusibles au delà de 300°.

## Phtaline

Formules
- Équiv. . . . $C^{40}H^{14}O^{10}$.
- Atom. . . . $C^6H^4$ lié à $CH$ (portant $C^6H^3.OH$ et $C^6H^3.OH$, reliés par $O$) et à $CO^2H$.

Conformément aux indications de M. Baeyer, M. Ekstrand a dérivé la phtaline de l'hydroquinone de la phtaléine dont il vient d'être question, en la faisant bouillir

avec de la soude et de la poudre de zinc. Pour l'isoler, on sature par l'acide sulfurique dilué, et l'on épuise par l'éther. La solution éthérée, additionnée de benzine jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, est chauffée de manière à chasser l'éther, puis abandonnée à l'évaporation qui laisse cristalliser la phtaline.

**Propriétés.** — Cristaux incolores, tabulaires, fusibles à + 203°.

Ils paraissent retenir une molécule de benzine.

Les solutions alcalines de cette phtaline absorbent l'oxygène atmosphérique pour régénérer la phtaline.

L'acide sulfurique donne une liqueur rouge et la phtaline passe à l'état de phtalidine.

**Dérivés.** — On ne connaît guère que :

L'*éther diacétique* de cette phtaline, obtenu par ébullition dans l'acide acétique anhydre.

Prismes incolores, fusibles à + 191°.

La **phtalidine** de l'hydroquinone est le précipité vert olive que l'on obtient en étendant de beaucoup d'eau la dissolution rouge de la phtaline dans l'acide sulfurique concentré. Ce composé n'a pas été étudié en détail.

## DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION

Les dérivés par substitution chlorée ont été découverts par Wöhler et par Stædeler, ils ont ensuite été étudiés par MM. Graebe, Stenhouse, etc. Ces composés résultent pour la plupart de l'hydrogénation des composés correspondants de la quinone.

### Monochlorohydroquinone

$C^{12}H^{5}ClO^{4}$ (Wöhler).

S'obtient ou bien par l'action de l'acide sulfureux sur la monochloroquinone, ou bien en fixant à froid les éléments de l'acide chlorhydrique sur la quinone.

**Propriétés.** — Prismes incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Saveur douceâtre, odeur faible.

Avec le perchlorure de fer on voit se séparer peu à peu le dérivé dichloré de l'hydroquinone verte,

$$C^{12}H^{5}ClO^{4}(C^{12}H^{5}ClO^{4}).$$

## Dichlorohydroquinone

$C^{12}H^4Cl^2O^4$ (Staedeler).

Se prépare au moyen de la quinone dichlorée et de l'acide sulfureux.

**Propriétés.** — Cristaux nacrés, fusibles à + 164°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse rougit le tournesol.

L'acide azotique la transforme en dichloroquinone.

Le perchlorure de fer fournit le dérivé tétrachloré de l'hydroquinone verte

$C^{12}H^2Cl^2O^4(C^{12}H^4Cl^2O^4)$.

## Trichlorohydroquinone

$C^{12}H^3Cl^3O^3$

M. Staedeler, qui l'a découverte, l'a formée au moyen de la trichloroquinone et de l'acide sulfureux. M. Graebe l'a obtenue, en même temps que le dérivé tétrachloré, en partant du phénol traité par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. La séparation s'effectue, après hydrogénation par l'acide sulfureux, au moyen de l'eau bouillante, qui dissout la trichlorohydroquinone et laisse le dérivé tétrachloré.

**Propriétés.** — La trichlorohydroquinone cristallise en gros prismes brillants, légèrement teintés de brun, fusibles vers + 134°.

Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout dans l'eau bouillante, et les solutions présentent souvent la sursaturation.

**Dérivés.** — Comme les autres dérivés substitués de l'hydroquinon, la trichlorohydroquinone est susceptible de fournir des dérivés formés en vertu de sa double fonction phénolique. C'est ainsi que M. Graebe a fait connaître les composés suivants.

D'abord deux dérivés métalliques : un *sel de potassium* $C^{12}HCl^3K^2O^4$ et un *sel de plomb* $C^{12}HCl^3Pb^2O^4$.

Puis différents éthers.

Un acide *sulfotrichlorohydroquinonique* $C^{12}HCl^3(S^2H^2O^8)$.

Un *éther diacétique* en longues aiguilles fusibles à + 153°.

Et un *éther mixte diéthylique* en longues aiguilles, fusibles à + 68°,5.

## Tétrachlorohydroquinone

$C^{12}H^{2}Cl^{4}O^{4}$

M. Staedeler l'a dérivée de la tétrachloroquinone.

On a vu plus haut comment M. Graebe la prépare au moyen du phénol.

M. Stenhouse emploie, comme agent d'hydrogénation du chloranile, l'acide iodhydrique de concentration moyenne, additionné d'un dixième de phosphore ordinaire.

**Propriétés.** — Lames nacrées insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Ce corps se sublime avant de fondre.

Il forme un sel de potasse susceptible d'absorber l'oxygène de l'air.

**Dérivés.** — L'*éther diacétique* est en longues aiguilles fusibles à + 245°.

L'*éther diéthylique* est en aiguilles fusibles à + 112°.

Enfin, avec les bisulfites alcalins, le chloranile fournit divers acides sulfoconjugués que l'on peut rattacher à la tétrachlorohydroquinone.

Les dérivés bromés par substitution de l'hydroquinone, se rapprochent beaucoup des dérivés chlorés, et se forment en vertu de réactions parallèles.

Ils ont été principalement étudiés par M. Stenhouse qui a décrit la *tribromohydroquinone* et la *tétrabromohydroquinone*.

On peut aussi les obtenir par l'action directe du brome sur l'hydroquinone, en même temps que se forment d'autres composés bromés se rattachant au groupe des quinhydrones, et cristallisant en aiguilles vertes semblables à la quinhydrone (Prunier). Cette étude a été récemment reprise et complétée par M. Sarrauw.

On connaît, enfin, comme dérivé nitré :

La *dinitrohydroquinone* $C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4}$ (Staedler) en cristaux fusibles à + 135° (M. Nietzki). Ce corps peut donner naissance à plusieurs dérivés méthylés, éthylés, amidés, chlorés, etc.

---

Nous ne décrivons pas ici des composés à fonction mixte dérivés de l'hydroquinon tels que le dioxyhydroquinon, $C^{12}H^{6}O^{8}$, phénol tétratomique qui n'a pas été isolé, mais dont on connaît les dérivés chlorés et bromés (V. p. 654).

Le dioxyquinon, $C^{12}H^{4}O^{8}$, n'a pas été non plus préparé à l'état isolé. C'est un quinon deux fois phénol. Il appartient aux alcools à fonction mixte.

Mais il nous semble utile de réunir autour de l'hydroquinon, les composés dont la formation et les propriétés sont analogues, et dont l'ensemble constitue un groupe qu'il est bon de placer sous un même coup d'œil.

## GROUPE DES HYDROQUINONS ET QUINONS

L'hydroquinon offre, au point de vue théorique, un intérêt particulier, en ce sens qu'il est le premier terme d'une série de corps pour lesquels on a tendance à créer un groupe spécial, celui des hydroquinons et quinons.

On a même à cet égard été jusqu'à instituer pour ces composés une fonction nouvelle, ce qui paraît un peu hâtif puisque le groupe lui-même est à peine constitué et délimité d'une manière incertaine. C'est à tel point que, loin d'être homogène, il faut déjà songer à le subdiviser pour en faire sortir des corps décrits comme quinons, dont les propriétés s'écartent notablement de celles des types de la série.

L'anthraquinon, par exemple, doit être placé dans un groupe différent de celui du quinon proprement dit, et sans doute on trouvera en lui le point de départ d'un groupe de transition entre les dérivés des carbures de la série grasse et ceux des carbures aromatiques proprement dits, benziniques, polyacétyléniques etc. (V. CARBURES D'HYDROGÈNE).

Le groupe des quinons et hydroquinons remonte historiquement aux expériences de Woskresensky et Wöhler sur la distillation sèche de l'acide quinique. On a vu plus haut que Wöhler a fait à cette occasion l'étude de l'hydroquinon, qui est le type principal à considérer en tant que phénol diatomique.

Mais la notion quinon est supérieure comme généralité, à la notion hydroquinon, qui en dérive. C'est un chapitre considérable de la fonction *Aldéhyde*, auquel nous n'emprunterons ici que ce qui est indispensable à l'intelligence de notre sujet.

Les travaux de M. Graebe ont ensuite apporté un contingent considérable de faits curieux et intéressants, qui ont déterminé la formation du groupe qui nous occupe.

Ce savant, en même temps, a proposé une théorie et une formule de constitution pour les quinons et leurs dérivés. Formules et théorie ont été abandonnées, depuis qu'il a été généralement admis que l'hydroquinon, au lieu de faire partie des orthodérivés de la benzine, doit être rangé parmi les composés de la série para.

Procédons suivant l'ordre chronologique, c'est-à-dire en commençant par donner un aperçu des quinons, ce qui nous permettra de parler ensuite plus commodément des hydroquinons.

Tel qu'il est constitué en ce moment, le groupe des quinons est formé de corps engendrés par oxydation directe ou indirecte aux dépens des carbures aromatiques polybenziniques ou polyacétyléniques. Exemples :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{12}H^6$ Benzine. | donne par oxydation | $C^{12}H^4O^4$ Quinon. |
| $C^{14}H^8$ Toluène. | — — — | $C^{14}H^6O^4$ Toluquinon. |
| $C^{20}H^{14}$ Cymène. | — — — | $C^{20}H^{12}O^4$ Tmqyiuonon. |
| $C^{20}H^8$ Naphtaline. | — — — | $C^{20}H^6O^4$ Naphtoquinon. |
| $C^{28}H^{10}$ Anthracène. | — — — | $C^{20}H^8O^4$ Anthraquinon. |
| Etc. | | |

Sous l'influence des composés réducteurs, les quinons fixent de l'hydrogène, pour donner naissance aux hydroquinons, alcools bivalents que l'oxydation ramène à l'état de quinons.

La formule des hydroquinons est donc celle des quinons, à laquelle on ajoute simplement $H^2$.

On reconnaît ici les relations habituelles entre alcools et aldéhydes ou acétones.

A cela près que les alcools ainsi formés jouent le rôle de phénols, et même on peut ajouter de phénols diatomiques, dont les deux groupes Ɠ.ƟH (ou, dans les quinons, les deux groupes ƓO) sont en position para, pour employer ici le langage atomique.

C'est ainsi que l'orthocrésylol, de même que le métacrésylol donnent du toluquinon en présence du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, tandis que le paracrésylol n'en fournit pas dans les mêmes circonstances.

De même le thymol, ou le carvacrol, donnent naissance à un même hydroquinon, le thymohydroquinon ou hydroquinon du cymène, etc.

Enfin les quinons se combinent aux hydroquinons, molécule à molécule, pour donner naissance à un groupe de dérivés, doués en général de couleurs brillantes, celui des *quinhydrons*, dont la formation est identique et les propriétés très voisines entre elles.

Ce groupe des quinhydrons est évidemment une formation intermédiaire entre les quinons et les hydroquinons, mais leurs propriétés physiques saillantes suffisent à communiquer à ce groupe une individualité marquée. Ce n'est vraisemblablement qu'un cas particulier de la réaction des aldéhydes sur les phénols (Voir à ce sujet *Pyrogalloquinone*).

En outre, il est bon de remarquer que les quinons et leurs dérivés jouent fréquemment le rôle de matières colorantes. Il est même facile de citer dans ce groupe des matières colorantes, comme l'alizarine, dont l'éclat et la solidité sont en quelque sorte hors de pair.

L'alizarine nous mène aux oxyquinons, et finalement à l'anthraquinon ; et c'est ici que nous rencontrons un nouveau type de quinons et par suite d'hydroquinons, dont il est nécessaire de préciser les différences avec les quinons dérivés des carbures monobenziniques.

Ayant dit, à propos des phénols dérivés de l'anthracène (V. p. 573), comment la constitution de l'anthracène ou du phénanthrène détermine la nature des dérivés alcooliques qui en proviennent, et comment tout cet ensemble de faits s'envisage et peut se traduire dans la notation équivalentaire, nous pouvons ici employer sans inconvénient la notation atomique pour faire la distinction entre l'anthraquinon et le quinon proprement dit, ou quinon benzinique.

Il suffira de mettre en regard les deux formules développées.

L'hydroquinon étant

$$Ɠ^6H^4(ƟH)_{(1)}ƟH_{(4)}.$$

Le quinon sera

$$Ɠ^6H^4.Ɵ_{(1)}Ɵ_{(4)}.$$

Tandis que l'hydroanthraquinon étant

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C.OH \\ | \\ C.OH \end{array} \right\rangle C^6H^4,$$

l'anthraquinon devient

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C^6H^4,$$

ou réciproquement.

Ce qui résulte de plus clair de ces formules, généralement admises en chimie atomique, c'est, en premier lieu, que l'anthraquinon et l'hydroanthraquinon s'écartent sensiblement du quinon et de l'hydroquinon benzénique, ce qui est conforme à l'expérience. Et sans pousser bien loin les conséquences, on arrive à conclure que ces deux dérivés anthracéniques ne doivent pas figurer parmi les composés phénoliques proprement dits. (V. Généralités.)

En vertu de la formule ci-dessus, l'hydroanthraquinon serait un glycol bitertiaire, et l'anthraquinon un acétone double, et non pas un quinon proprement dit.

La notion, dès lors, serait susceptible de se préciser davantage.

Un autre ensemble de caractères résulte de la facilité plus ou moins grande avec laquelle on passe des quinons aux hydroquinons.

On peut citer certains quinons qui ne fournissent pas d'hydroquinons sous l'influence des agents réducteurs. Il est permis, dès lors, de se demander s'ils doivent rester dans le groupe, étant donné qu'ils ne répondent que bien imparfaitement à la définition, puisqu'ils ne fournissent ni hydroquinon ni quinhydron.

Cette instabilité des hydroquinons est sensible déjà pour l'hydronaphtoquinon, et plus encore pour l'anthrahydroquinon, dont les solutions alcalines, exposées au contact de l'air, se couvrent rapidement d'une pellicule jaunâtre d'anthraquinon.

Cette instabilité se rencontre surtout pour les hydroquinons du second groupe, ceux qui dérivent de plusieurs noyaux benzéniques, et qu'il paraît convenable de placer à part.

De même la formation par oxydation directe n'est applicable qu'à l'anthraquinone et analogues, les autres quinons donnent des dérivés chlorosubstitués, et non le quinon.

Inversement l'hydrogénation par l'acide sulfureux ne réussit que pour les hydroquinons monobenzéniques, hydroquinon ordinaire, thymohydroquinon, et non pour anthrahydroquinon et ainsi de suite.

On voit donc se prononcer une ligne de démarcation entre les quinons des carbures polyacétyléniques et ceux des carbures monobenziniques.

Peut-être conviendrait-il de réserver la dénomination de quinon aux aldéhydes ou acétones des phénols monobenziniques bivalents, dont les caractéristiques alcooliques occuperaient l'une par rapport à l'autre la position para.

Pour les autres phénols diatomiques isomères, on ne connaît de quinons ou hydroquinons qu'autant que la condition ci-dessus est satisfaite.

Les quinons ou hydroquinons à molécule plus élevée paraissent devoir rentrer dans les différents groupes vers lesquels ils sont portés par leurs affinités ou leur constitution.

Autrement la notion quinon-hydroquinon peut être étendue à une multitude d'autres corps, avec une élasticité qui conduirait à l'indétermination complète.

C'est ainsi que dans le groupe naphtalique, auquel il est si facile de transporter les raisonnements et les conclusions que nous venons de tirer du groupe anthracénique, on voit la formation de la trioxynaphtaline aux dépens de l'oxynaphtoquinon,

$$\underbrace{C^{20}H^{6}O^{6}}_{\text{Oxynaphtoquinone}} + H^{2} = \underbrace{C^{20}H^{8}O^{6}}_{\text{Trioxynaphtaline}}$$

laisser l'esprit dans l'incertitude pour décider si l'on se trouve en présence d'une hydroquinon, ou d'un phénol trivalent, ou encore d'un alcool-phénol.

Dans cet ordre d'idées il paraît difficile de s'arrêter, et en particulier, on ne voit pas comment on refuserait de faire figurer dans le groupe hydroquinon le composé tétratomique de M. Hoffmann,

$$C^{16}H^{10}O^{8}$$

et son quinon

$$C^{16}H^{8}O^{8},$$

dont on verra plus loin les origines et les propriétés si conformes aux réactions du quinon et de l'hydroquinon dérivé de la benzine.

Comme lien du groupe, dans ces conditions généralisées, il ne resterait que le mode de formation par hydrogénation et réduction, ce qui établit dès lors une relation avec les pinacones, peut-être même avec les terpines ou terpinols.

En résumé, loin d'étendre la notion quinon et hydroquinon pour en constituer une fonction nouvelle, il nous semble préférable de réduire le groupe aux dérivés de la benzine et de ses homologues.

*Oxyquinons*. — En général, les quinons et hydroquinons, principalement de la seconde catégorie, donnent naissance à des oxyquinons, composés à fonction complexe, à la fois phénols (ou alcools) et quinons (ou acétones). Ce sont généralement des matières colorantes ainsi que nous l'avons déjà fait pressentir à propos de l'alizarine, qui, de même que ses nombreux isomères, est un dioxyanthraquinon.

Ils prennent naissance aux dépens des dérivés substitués chlorés ou bromés des quinons, ou encore au moyen des acides sulfoconjugués qui en dérivent

$$\underbrace{C^{20}H^{11}BrO^{4}}_{\text{Bromothymoquinon}} + KHO^{2} = KBr + \underbrace{C^{20}H^{12}O^{6}}_{\text{Oxythymoquinon.}}$$

$$\underbrace{C^{28}H^{6}Br^{2}O^{4}}_{\text{Dibromoanthraquinon}} + 2(KHO^{2}) = 2(KBr) + \underbrace{C^{28}H^{8}O^{8}}_{\text{Dioxyanthraquinon (alizarine).}}$$

Ces oxyquinons sont fort intéressants, plusieurs fonctionnent comme alcools ou phénols plurivalents, nous renvoyons leur histoire à la QUATRIÈME PARTIE (*Alcools à fonction complexe*).

Et afin de donner une idée de la diversité des corps susceptibles de rentrer actuellement dans le groupe actuel des quinons-hydroquinons, nous rassemblons ci-dessous les types principaux de ce genre de composés, en les classant d'après les carbures desquels ils dérivent.

## QUINONS-HYDROQUINONS

### 1°. *Dérivés de la benzine.*

| | |
|---|---|
| Hydroquinon | $C^{12}H^6O^4$ |
| Quinon | $C^{12}H^4O^4$. |

### 2° *Dérivés du toluène.*

| | |
|---|---|
| Toluquinon | $C^{14}H^6O^4$. |

### 3° *Dérivés du xylène.*

| | |
|---|---|
| Hydrophlorone | $C^{16}H^{10}O^4$ |
| Phlorone | $C^{16}H^8O^4$. |

### 4° *Dérivés du cymène.*

| | |
|---|---|
| Thymohydroquinon | $C^{20}H^{14}O^4$ |
| Thymoquinon | $C^{20}H^{12}O^4$ |
| Oxythymoquinons | $C^{20}H^{12}O^6$ |
| Dioxythymoquinons | $C^{20}H^{12}O^8$. |

### 5° *Dérivés de la naphtaline.*

| | |
|---|---|
| Naphtohydroquinon | $C^{20}H^8O^4$ |
| Naphtoquinon | $C^{20}H^6O^4$ |
| Oxynaphtoquinon | $C^{20}H^6O^6$ |
| Dioxynaphtoquinons | $C^{20}H^6O^8$ |
| Trioxynaphtoquinons | $C^{20}H^6O^{10}$. |

### 6° *Dérivés de l'anthracène.*

| | |
|---|---|
| Anthrahydroquinon | $C^{28}H^{10}O^4$ |
| Anthraquinon | $C^{28}H^8O^4$ |
| Oxyanthraquinon | $C^{28}H^8O^6$ |
| Dioxyanthraquinons | $C^{28}H^8O^8$ |
| Trioxyanthraquinons | $C^{28}H^8O^{10}$ |
| Tétraoxyanthraquinons | $C^{28}H^8O^{12}$ |
| Hexaoxyanthraquinon | $C^{28}H^8O^{16}$. |

### 7° *Dérivés du phénanthrène.*

| | |
|---|---|
| Phénantrahydroquinon | $C^{28}H^{10}O^4$ |
| Phénanthraquinon | $C^{28}H^8O^4$. |

### 8° *Dérivés du pyrène.*

| | |
|---|---|
| Pyrénoquinon | $C^{32}H^8O^4$. |

*9° Dérivés du chrysène.*

| | |
|---|---|
| Chrysohydroquinon | $C^{36}H^{12}O^4$. |
| Chrysoquinon | $C^{36}H^{10}O^4$. |

*10° Dérivés de l'idrialène.*

| | |
|---|---|
| Idrialoquinon | $C^{44}H^{12}O^4$. |

*11° Hydroquinon triatomique* (?)

| | |
|---|---|
| Trioxynaphtaline ou hydroxynaphtoquinon | $C^{20}H^8O^6$. |

*12° Hydroquinon tétratomique* (?)

| | |
|---|---|
| Coccinine | $C^{32}H^{14}O^{12}$ |
| Ruficoccine | $C^{32}H^{10}O^{12}$. |
| Hydroquinon | $C^{16}H^{10}O^8$ |
| Quinon | $C^{16}H^8O^8$. |

Et peut-être encore les composés tels que les acides carboxylique, rhodizonique, etc.

## TOLUHYDROQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^8O^4$. Atom. . . . $C^7H^8O^2$.

Syn. : *Toluhydroquinone*, — *Hydrotoluquinon.*

On n'a pas isolé le toluhydroquinon $C^{14}H^8O^4$, mais on connaît des dérivés de ce corps, dont la fonction est identique. On sait qu'il en est de même pour le toluquinon.

**Dichlorotoluhydroquinons** $C^{14}H^6Cl^2O^4$.

M. Southworth en a décrit deux variétés, qui correspondent aux deux dichlorotoluquinons α et β, qu'il a fait connaître.

Les dichlorotoluhydroquinons prennent naissance par réduction au moyen de l'acide sulfureux.

**Modification-α.** Cristaux dendritiques blancs, fusibles à + 120°.

**Modification-β.** Longues aiguilles fusibles à + 169°.

**Trichlorotoluhydroquinon** $C^{14}H^5Cl^3O^4$. — Étudié par M. Borgmann, se prépare au moyen du trichlorotoluquinon réduit par l'acide sulfureux.

**Propriétés.** — Longues aiguilles fusibles à + 212°.

**Dérivés.** — Les éthers *diacétique* et *diéthylique* ont été préparés.

Le trichlorotoluhydroquinon, chauffé à une douce chaleur avec du bisulfate de soude, a, de plus, fourni à M. Borgmann un acide sulfoconjugué du monochlorotoluhydroquinon $C^{14}H^7ClO^4$.

## HYDROPHLORONE

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{10}O^4$.
Atom. . . . $C^8H^8(OH)^2$.

Syn. : *Hydroparaxyloquinone.*

Ainsi qu'on le verra plus bas, elle dérive du paraxylène (M. Carstanjen).

**Préparation.** — Quand on fait agir l'acide sulfureux sur la phlorone on obtient l'hydrophlorone

$$\underbrace{C^{16}H^8O^4}_{\text{Phlorone}} + H^2 = \underbrace{C^{16}H^{10}O^4}_{\text{Hydrophlorone}}.$$

**Propriétés.** — Ce corps se présente en paillettes nacrées fusibles et sublimables.

Le dérivé principal est évidemment la phlorone.

## Phlorone

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^8O^4$.
Atom. . . . $C^6H^2(CH^3)_{(1)}O_{(2)}(CH^3)_{(4)}O_{(5)}$.

Syn. : *Paraxyloquinone.*

D'après les recherches récentes de M. Carstanjen ce corps est la paraxyloquinone.

Le point de fusion de la phlorone est + 123° environ.

Par hydrogénation elle donne naissance à l'hydrophlorone. Par distillation en présence du zinc, elle fournit un xylène qui se transforme en acide téréphtalique quand on l'oxyde au moyen de l'acide chromique.

Le brome se substitue à l'hydrogène pour former la *dibromophlorone*, cristallisable en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à + 184°.

## THYMOHYDROQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{14}O^{4}$.
{ Atom. . . . $C^{10}H^{14}O^{2}$.

Syn. : *Thymoïlol.*

Sous le nom de thymoïlol, M. Lallemand a décrit un composé qu'il a obtenu par réduction d'un autre corps, appelé par lui *thymoïle,* et qui provenait de l'oxydation du dérivé sulfoconjugué du thymol.

Les formules proposées par lui pour ces deux corps et pour leurs dérivés étaient inexactes, mais les analogies qu'ils présentent avec le quinon et l'hydroquinon ne lui avaient pas échappé.

M. Carstanjen, qui reprit cette étude, n'a eu qu'à rétablir en quelque sorte la concordance entre les propriétés de ces corps et leurs formules respectives, conformément aux idées théoriques émises à se sujet par Gerhardt.

Le thymohydroquinon se forme donc quand on soumet le thymoïle ou thymoquinon à l'action de l'acide sulfureux.

**Propriétés.** — Ce composé cristallise, dans l'alcool dilué, en petits prismes à quatre pans, incolores et fusibles à + 145° (M. Lallemand). D'après M. Carstanjen, le point de fusion est voisin de + 139°. Point d'ébullition : 290°.

L'hydrothymoquinon a été rencontré à l'état d'*éther diméthylique* dans l'essence d'arnica (M. Spiegel).

**Dérivés.** — L'oxydation ménagée transforme le thymohydroquinon en *quinhydron* correspondant (*thyméide* de M. Lallemand). Il se forme aussi dans la réduction du thymoquinon, ou par le mélange, en proportions équimoléculaires, de deux solutions alcooliques de thymoquinon et d'hydrothymoquinon. Il se présente à l'état de cristaux violets dont les reflets sont métalliques.

**Thymoquinon** $C^{20}H^{12}O^{4}$. Syn. : *thymoïle.* — Il résulte de l'oxydation du thymohydroquinon, mais on le prépare ordinairement en distillant, avec du bioxyde de manganèse, le dérivé sulfoconjugué du thymol additionné d'acide sulfurique.

Il passe des gouttelettes huileuses qui se solidifient à la longue et qu'on recristallise dans un mélange d'alcool et d'éther.

**Propriétés.** — Cristaux tabulaires, réfringents, fusibles à + 48° (Lallemand) + 45°,5 (M. Carstanjen).

**Dérivés.** — Le brome fournit deux dérivés de substitution.

*Bromothymoquinon* $C^{20}H^{11}BrO^{4}$. — Aiguilles jaunes que la potasse transforme en *oxythymoquinon* $C^{20}H^{12}O^{6}$.

*Dibromothymoquinon* $C^{20}H^{10}Br^2O^4$. — Lamelles brillantes, fusibles à + 74°. Composé assez stable pour résister à l'action de l'acide sulfureux.

La potasse, à chaud, le convertit en *dioxythymoquinon* $C^{20}H^{12}O^8$.

Ces deux oxythymoquinons sont à la fois phénols et quinons. Ils doivent donc figurer parmi les alcools à fonction mixte.

## NAPHTOHYDROQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{10}O^4$.
{ Atom. . . . $C^{10}H^{10}O^2$.

Cet isomère de l'oxynaphtol n'a pas été étudié a l'état isolé ; mais M. Graebe, en hydrogénant la *dichloronaphtoquinone* par l'acide iodhydrique, a obtenu un composé bichloré $C^{20}H^6Cl^2O^4$ qui n'est autre que le dérivé bichloré du naphtohydroquinon.

M. Graebe lui a d'abord donné le nom de *dichlorodioxynaphtaline*.

**Propriétés.** — Ce sont des prismes incolores, mais altérables à l'air, fusibles vers 135-140°.

Le chlorure acétique le transforme en *éther diacétique* de la *dichloronaphtohydroquinone*.

Prismes allongés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther. Ce composé résiste à l'ébullition en présence de la potasse sans être saponifié.

## ANTHRAHYDROQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{10}O^4$ ou $C^{20}H^6(H^2O^2)^2$.
{ Atom. . . . $C^{14}H^8(OH)^2$. ou $C^6H^4 \left< \begin{matrix} C.OH \\ | \\ C.OH \end{matrix} \right> C^6H^4$.

MM. Graebe et Liebermann ont obtenu ce corps assez instable, en chauffant l'anthraquinone en poudre avec une solution de soude étendue, et de la poudre de zinc. Quand l'anthraquinone est dissoute, on filtre et l'on reçoit dans un excès d'acide chlorhydrique, en opérant dans une atmosphère d'acide carbonique. L'anthrahydroquinon précipité est ensuite lavé et séché dans une atmosphère d'acide carbonique.

**Propriétés.** — L'anthrahydroquinon humide est très altérable. Bien desséché, on peut le conserver quelque temps. La solution alcaline est rouge. L'oxydation ramène à l'anthraquinon.

Ainsi qu'on l'a fait remarquer dans les Généralités, cet alcool diatomique ne paraît pas appartenir à la catégorie des phénols, il rentrerait plutôt dans la classe des alcools aromatiques et pourrait être placé parmi les glycols bitertiaires.

## HYDROCHRYSOQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^{12}O^4$.
Atom. . . . $\text{Ꞓ}^{18}H^{10}\text{Ꝋ}^2$.

Le chrysoquinon est susceptible comme le naphtoquinon, l'anthraquinon, ou le phénanthrène-quinon, avec lequel il présente beaucoup d'analogie, de se transformer sous l'influence des agents réducteurs (acide sulfureux, ou potasse et poudre de zinc), en hydrochrysoquinon, composé peu stable qui repasse lentement à l'état de chrysoquinon (M. Graebe).

## HYDRO-FLUORÉNOQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{26}H^{10}O^4$.
Atom. . . . $\text{Ꞓ}^{13}H^8(\text{Ꝋ}H)^2$.

Préparé par M. Barbier au moyen de l'acide sulfureux et de la fluorénoquinone. Ce corps a été peu étudié.

## DIOXYNAPHTYLOL

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^8O^6$.
Atom. . . . $\text{Ꞓ}^{10}H^5(\text{Ꝋ}H)^3$.

Nous citons ici pour mémoire ce composé, qui représenterait les hydroquinons triatomiques (?) Sa place est plutôt parmi les phénols trivalents.

**Préparation.** — L'hydrogénation de l'oxynaphtoquinon fournit directement le dioxynaphylol, ou trioxynaphtaline de la même manière que les quinons donnent naissance aux hydroquinons (V. p. 651).

$$\underbrace{C^{20}H^6O^6}_{\text{Oxynaphtoquinon}} + H^2 = \underbrace{C^{20}H^8O^6}_{\text{Dioxynaphtol.}}$$

## HYDROQUINON TÉTRATOMIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{10}O^{8}$. / Atom. . . . $G^{8}H^{10}O^{4}$. }

Si l'on admet les idées exprimées plus haut, on est encore conduit à faire une place parmi les quinons et hydroquinons, aux deux composés décrits par M. Hofmann comme dérivés de l'éther diméthylique du propylpyrogallol.

L'oxydation de cet éther lui a donné un *quinon* de formule

$$C^{16}H^{8}O^{8}.$$

Ce corps cristallise en aiguilles jaunes.

Par hydrogénation il fournit un hydroquinon $C^{16}H^{10}O^{8}$ qui est un alcool tétratomique, cristallisable en aiguilles blanches, fusibles à + 160°.

De plus, un mélange à molécules égales de ce quinon et de cet hydroquinon, donnerait un analogue des quinhydrons, et ce quinhydron, double en quelque sorte, cristallise en aiguilles rouges, fusibles à + 175°.

La constitution de ces corps n'est pas bien connue.

Ils peuvent sans doute se rattacher à l'un des xylènes, mais ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'ils semblent jouer le rôle de quinon et hydroquinon à fonction doublée et semblent rappeler, à propos des quinons, ce que nous avons vu pour les aldéhydes et autres donnant naissance, par accumulation aux alcools polyatomiques (V. GÉNÉRALITÉS).

### § IV

## ORCINE

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{8}O^{4}$ ou $C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})^{2}$. / Atom. . . . $G^{7}H^{8}\Theta^{2}$ ou $G^{6}H^{3}(GH^{3})_{(1)}(\Theta H)_{(3)}(\Theta H)_{(4)}$. }

Syn. : *Orcine-α, — Dimétadioxytoluène.*

Découverte par Robiquet en 1829, l'orcine se rencontre dans un grand nombre de lichens, où elle paraît exister à l'état de combinaisons qui, pour la plupart constituent des acides (ou encore des principes colorants dont l'érythrine ou l'acide orsellique peuvent servir de types).

On l'obtient donc en décomposant ces différents principes comme on l'a vu à propos de la préparation de l'érythrite.

M. Hlasiwetz admet également qu'elle se forme dans le traitement de l'aloès par la potasse fondante.

L'orcine peut se préparer par voie synthétique, et la première des synthèses

connues est due à MM. Vogt et Henninger, qui ont traité par la potasse fondante les chlorotoluénosulfates ou les bromotoluénosulfates.

Depuis, MM. Neville et Winther ont indiqué plusieurs méthodes synthétiques pour préparer l'orcine à partir des composés bisubstitués du toluène, appartenant à la métasérie.

L'une de ces synthèses, qui peut se réaliser à température relativement basse, et sans recourir à la fusion en présence de la potasse, est particulièrement intéressante, en ce qu'elle conduit à envisager l'orcine comme le *dimétadioxytoluène*, conformément, du reste, aux conclusions tirées par MM. Tiemann et Streng de leurs expériences sur l'oxydation de la diméthylorcine.

## PRÉPARATION

Robiquet épuisait la variolaire (*Variolaria dealbata*) par l'alcool bouillant, et cet extrait, concentré, puis repris par l'eau, fournit des cristaux colorés qu'il purifiait par plusieurs cristallisations en présence du noir animal.

Mais le meilleur procédé est celui de M. de Luynes, qui l'obtient comme produit complémentaire de la préparation de l'érythrite.

L'orcine brute est purifiée d'abord par cristallisation en présence du noir animal. Elle est alors hydratée, et d'une couleur rouge tirant sur le jaune.

On termine en la distillant par petites fractions, soit dans le vide, soit dans un courant d'acide carbonique.

M. Stenhouse utilise, pour purifier l'orcine, la propriété qu'elle présente de se dissoudre dans la benzine, à l'exclusion de l'érythrite et de la matière colorante.

En agitant la benzine avec de l'eau, l'orcine se dissout dans cette dernière, et on la retrouve par évaporation.

## PROPRIÉTÉS

L'orcine hydratée, $C^{14}H^8O^4 + H^2O^2$ fond, à $+ 59°$.

Elle cristallise en prismes clinorhombiques (Laurent et Gerhardt), solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine.

Densité 1,289.

Anhydre, l'orcine fond à $+ 107°$ environ, et bout entre 280° et 287° (Dumas).

Sublimée, elle se présente en longues aiguilles.

Le chloroforme l'abandonne sous forme de lamelles brillantes et incolores.

L'orcine rougit peu à peu au contact de l'air, surtout sous l'influence de la lumière.

Sa saveur est sucrée en même temps que désagréable.

La solution aqueuse est neutre au tournesol.

Elle jouit de propriétés antiseptiques très prononcées (M. de Luynes).

## RÉACTIONS

L'orcine ne précipite ni le sublimé, ni le sulfate de cuivre, ni l'acétate neutre de plomb, ni le tannin, ni la gélatine.

L'acétate basique de plomb la précipite en blanc, et le perchlorure de fer en rouge noirâtre.

Elle réduit le chlorure d'or et le nitrate d'argent ammoniacal.

L'orcine se combine aux bases à la manière du phénol.

Elle peut même déplacer l'acide carbonique du carbonate de soude, ou la silice du silicate de potasse (M. de Luynes).

La plupart de ces composés sont très altérables.

L'orcine chauffée avec de la soude et du chloroforme se transforme en un composé assez complexe qui se dissout dans l'eau avec accompagnement de fluorescence verte. C'est le corps décrit par M. Schwarz sous le nom d'*homofluorescéine* (V. p. 590), que plusieurs chimistes considèrent comme dérivant d'un homologue de l'acide phtalique.

Fondue avec la soude caustique, l'orcine est profondément attaquée. Il se dégage de l'hydrogène, et dans les produits de la réaction, MM. Barth et Schrœder ont signalé la présence de la pyrocatéchine, de la résorcine, de la phloroglucine et d'une matière cristallisée à laquelle ils assignent pour formule $C^{26}H^{12}O^{8}$.

A $+ 400^{0}$ en présence de la poudre de zinc, M. de Luynes a obtenu du toluène, un cresylol, etc.

L'orcine anhydre absorbe assez facilement l'ammoniaque.

La combinaison est en cristaux volumineux et inaltérables, même en présence de l'oxygène s'il est sec.

Mais au contact de l'atmosphère, c'est-à-dire sous l'influence simultanée de l'oxygène et de la vapeur d'eau, les cristaux précédents se transforment en *orcéine*, matière colorante rouge, qui se produit facilement au moyen de l'orcine elle-même. Il suffit pour cela d'exposer le produit au contact simultané de l'air humide et de vapeurs ammoniacales.

L'orcine paraît s'unir aussi aux ammoniaques composées.

## ÉTHERS

L'acide sulfurique forme avec l'orcine un dérivé sulfoconjugué acide, qui donne naissance à divers sels cristallisables (M. Hesse).

Parmi les éthers à acides organiques, nous mentionnerons :

L'**orcine monoacétique** (M. Rasinski).

Liquide bouillant vers $+ 286^{0}$.

L'**orcine diacétique** (M. de Luynes).
Corps aiguillé, fusible vers 25°.

L'**orcine dibutyrique**. Liquide incolore.

Et l'**orcine dibenzoïque**, corps aiguillé, fusible vers 40° décrits par M. de Luynes.

L'**orcine stéarique** de M. Berthelot.

Parmi les éthers mixtes, MM. de Luynes et Lionnet ont fait connaître les *éthers méthyliques*, *éthyliques* et *amyliques* de l'orcine.

Cette étude, ainsi que celle des dérivés de ces éthers mixtes, a été dans ces derniers temps complétée à divers points de vue par plusieurs observateurs, parmi lesquels on peut citer MM. Tiemann et Streng, Weselsky et Bénédikt, etc.

## DÉRIVÉS DES ACIDES ANHYDRES

Les chlorures acides donnent naissance à de nombreux dérivés dont la plupart rentrent dans la catégorie des matières colorantes.

Telles sont :

L'*orcacétophénone* $C^{18}H^{10}O^6$, isomère de l'éther monoacétique (M. Rasinski).

L'*orcacétéine* $C^{36}H^{16}O^8$ (M. Rasinski).

L'*orcine-aurine* $C^{44}H^{18}O^{10}$ (M. Nencki).

En dehors de ces principes colorants, les chlorures acides donnent aussi naissance à des éthers véritables signalés plus haut.

## Phtaléine

Formules { Équiv. . . . $C^{44}H^{16}O^{10}$

Atom. . . . $C^6H^4{-}C{<}^{C^7H^5.OH}_{C^7H^5.OH}{>}O$ (avec $C^6H^4$ et $C$ reliés par $CO-O$)

L'anhydride phtalique fournit l'homologue de la fluorescéine, l'*orcine-phtaléine* $C^{44}H^{16}O^{10}$, qu'il ne faut pas confondre avec l'homofluorescéine (V. p. 599).

$$\underbrace{C^{16}O^4O^6}_{\text{Anhydride phtalique.}} + \underbrace{2(C^{14}H^8O^4)}_{\text{Orcine.}} = \underbrace{C^{44}H^{16}O^{10}}_{\text{Orcine-phtaléine.}} + 2(H^2O^2)$$

*Propriétés.* — Cristallisée dans l'acétone, elle se présente en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool et l'acide acétique bouillant, insolubles dans l'eau, l'éther et la benzine.

Elle se combine aux acides et aux alcalis en donnant des dissolutions rouges.

La solution sodique, chauffée avec la poudre de zinc, donne naissance à la **phtaline** correspondante $C^{44}H^{18}O^{10}$.

L'anhydride acétique, à l'ébullition, se combine avec l'orcine phtaléine comme avec la fluorescéine pour donner un *éther diacétique*, en aiguilles incolores, fusibles à + 220° (M. E. Fischer).

## Éther salicylorcique — Salicylorcine

A côté de l'orcine-phtaléine nous placerons l'action combinée du chlorure de zinc et de l'acide salicylique sur l'orcine. C'est une formation analogue à l'*éther salicyl-résorcinique*, obtenu dans des conditions semblables (V. p. 594). Ce dernier corps peut être envisagé comme le premier anhydride de la salicylrésorcine, ce qui conduit à supposer que dans la réaction au moyen de l'orcine, il se produit transitoirement de la salicylorcine qui, plus tard, perd $H^2O^2$ et devient éther salicylorcique $C^{28}H^{10}O^6$.

M. Michael auquel on doit la découverte de ces produits les rapproche de la *gentianine* et de l'*euxanthone*.

---

La combinaison de l'orcine avec la potasse chauffée à + 250°, dans un courant de gaz carbonique sec, donne naissance à un acide *orcine-carbonique* (M. Schwarz).

MM. Senhofer et Brunner avaient montré déjà que le même *acide para orsellique* $C^{16}H^8O^8$, isomère de l'acide orsellique ordinaire, prend naissance en chauffant en vase clos, à 132°, trois parties d'orcine, quatre parties de carbonate d'ammoniaque et quatre parties d'eau (V. ALCOOLS A FONCTION MIXTE).

### DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION

L'orcine se comporte comme les autres phénols en présence des composés diazoïques. Elle fournit des dérivés substitués jaunes ou orangés (M. Schichilone).

L'acide nitreux donne également diverses matières colorantes étudiées par M. Weselsky et M. Lieberman principalement.

## Trichloro-orcine $C^{14}H^5Cl^5O^4$.

Découverte par M. de Luynes dans les produits de l'action du chlore sec sur l'orcine.

**Propriétés.** — Longues aiguilles soyeuses, fusibles vers 160°, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

En faisant agir l'acide iodhydrique sur la pentachloro-orcine, M. Stenhouse a obtenu un composé, fusible à 123°, qu'il regarde comme isomère avec la trichloro-orcine ci-dessus.

**Réactions.** — En oxydant par le ferricyanure de potassium la trichloro-orcine en solution alcaline, MM. J. Stenhouse et E. Groves ont constaté la formation de la *dichlorotoluoxyquinone*,

$$C^{14}H^4Cl^2O^6,$$

Composé cristallin d'un jaune foncé, fusible à + 157 et qui donne avec la benzine une combinaison cristallisée.

## Pentachloro-orcine $C^{14}H^3Cl^5O^4$.

Se prépare en ajoutant à une solution concentrée d'orcine des cristaux d'hydrate de chlore. Ou encore par l'action combinée du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, ce qui fournit en même temps de la trichloro-orcine.

**Propriétés.** — Prismes incolores volumineux, fusibles à + 128°,5, décomposables par l'eau bouillante.

**Réactions.** — La pentachloro-orcine se combine à l'hypochlorite de chaux sous forme de prismes transparents, fusibles à + 145°, 5, solubles dans la benzine.

L'ammoniaque dédouble ce composé en chloroforme et trichloro-amido-phénol (M. Stenhouse).

## Monobromo-orcine $C^{14}H^7BrO^4$ (M. Lamparter).

Quand on ajoute de l'eau de brome à une solution étendue d'orcine, en s'arrêtant avant qu'il y ait précipitation, le composé qui prend naissance est la monobromo-orcine.

**Propriétés.** — Cristaux rhomboïdaux jaunes et durs, anhydres, fusibles à + 135° et volatils aux environs de cette même température.

La monobromo-orcine est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide.

## Tribromo-orcine $C^{14}H^5Br^3O^4$.

Laurent et Gerhardt ont découvert ce corps en faisant réagir le brome sur l'orcine.

Il se dégage de l'acide bromhydrique, et le produit finit par se prendre en masse. On purifie par cristallisation dans l'alcool.

**Propriétés.** — Aiguilles soyeuses fusibles vers + 100°.

On sait que le dosage de l'orcine s'effectue en mettant à profit sa transformation en composés bromosubstitués au moyen de l'eau de brome, que l'on titre comparativement sur une solution d'orcine dont la composition est connue.

### **Pentabromo-orcine** $C^{14}H^{3}Br^{5}O^{4}$ (M. Stenhouse).

S'obtient par l'action du brome en excès sur l'orcine en présence de l'eau. On fait cristalliser dans le sulfure de carbone.

**Propriétés.** — Cristaux transparents, fusibles à + 126°.

### **Mono-iodo-orcine** $C^{14}H^{7}IO^{4}$. — **Triiodo-orcine** $C^{14}H^{5}I^{3}O^{4}$

Ont été préparées par M. Stenhouse par des procédés en quelque sorte détournés. L'action directe de l'iode, en effet, ne paraît pas leur donner naissance.

La solution aqueuse d'orcine dissout bien l'iode, et même l'enlève au sulfure de carbone, mais il ne se forme pas d'acide iodhydrique, et, par évaporation dans le vide, on retrouve l'orcine inaltérée pendant que l'iode se sublime (M. Stenhouse).

### **Dinitroso-orcine** $C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{4}$.

On la prépare en mettant l'orcine en présence des cristaux des chambres de plomb, ou, ce qui revient au même, de l'acide sulfurique contenant environ 15 pour 100 d'acide nitreux.

**Propriétés.** — Poudre jaune clair, presque insoluble dans l'eau, l'alcool l'éther et la benzine. Soluble dans l'acide sulfurique et dans l'acide acétique. Elle retient une molécule d'eau.

Avec quelques précautions on peut la faire cristalliser en prismes jaunes.

Elle se combine aux bases pour former des sels verdâtres, cristallins, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool (MM. J. Stenhouse et Groves).

### **Mononitro orcine** $C^{14}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.

On en connaît deux modifications (M. P. Weselsky).

**α-Nitro orcine** — Aiguilles longues, d'un rouge orangé, fusibles à + 120°, solubles dans l'alcool et l'éther.

**β-Nitro-orcine.** — Aiguilles courtes, d'un jaune citron foncé, fusibles à + 115°; solubles dans l'alcool et l'éther.

Le sel de baryte est en cristaux grenus, rouge-aurore.

Le brome en excès, ajouté à une solution éthérée de β-nitro-orcine la transforme en **nitro-dibromo orcine,**

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})Br^{2}O^{4}.$$

Lamelles jaunes fusibles à + 112°.

## **Dinitro-orcine** $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}$ (M. Stenhouse et Groves).

Se prépare en soumettant la dinitroso-orcine à l'action de l'acide nitrique. On purifie par cristallisations répétées dans l'alcool bouillant.

**Propriétés.** — Cristaux tabulaires rhombiques, fusibles à + 164°,5.

Peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Les sels alcalins sont presque incristallisables et de couleur orangée.

Le sel acide de baryte cristallise en aiguilles orangées.

## **Trinitro-orcine** $C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{4}$.

M. Stenhouse l'a découverte en traitant successivement l'orcine par l'acide nitrique, puis par l'acide sulfurique, et refroidissant le mélange.

Le produit précipité à froid par l'eau est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante.

**Propriétés.** — Aiguilles jaunes et longues, fusibles à + 162°. En élevant davantage la température, il se produit bientôt une légère détonation.

La trinitro-orcine est soluble dans le chloroforme.

Le chlorure de chaux la transforme, à froid, en chloropicrine.

C'est un acide énergique qui se distingue de l'acide picrique par la solubilité de ses sels.

L'*éther diéthylique* de cet acide cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à + 69°,5, solubles dans l'alcool.

L'action de l'amalgame de sodium la transforme en **Triamido-orcine.** $C^{14}H^{5}(AzH^{2})^{3}O^{4}$ (M. Stenhouse).

On peut rattacher à l'histoire de l'orcine celle du *tournesol* que l'on prépare en faisant réagir l'eau et l'ammoniaque sur un certain nombre de lichens tinctoriaux comme les *Lecanora*. On ajoute en même temps un excès de carbonate alcalin.

Les principes immédiats formés dans ces conditions ont été peu étudiées jusqu'à ce jour.

On voit, dans tous les cas, qu'ils se rapprochent de l'orcéine de Robiquet.

Les produits industriels connus sous le nom d'*orseille, cudbear, persio,* etc., se préparent au moyen de procédés analogues.

# PHÉNOLS DIATOMIQUES ISOMÈRES DE L'ORCINE

On en connaît actuellement cinq :

La lutorcine ou crésorcine, et l'homopyrocatéchines dont l'existence est bien établie; puis l'hydrotoluquinone (ou plutôt ses dérivés) et enfin l'$\alpha$-Isorcine et la $\gamma$-Isorcine.

Dans la notation atomique on admet que l'orcine étant le diméta-dioxytoluène, la lutorcine représenterait l'orthoparadioxytoluène, l'homopyrocatéchine le méta-para-dioxytoluène, et l'hydrotoluquinone devient alors l'orthométadioxytoluène,

Quand aux deux isorcines, leur histoire chimique est encore peu avancée.

## 1. — **Lutorcine**

Syn. : *Crésorcine, — Orthoparadioxytoluène.*

On la prépare au moyen du dinitrotoluène ordinaire, par la méthode de M. Griess.

Antérieurement elle avait été obtenue par MM. Vogt et Henninger, probablement mélangée à l'homopyrocatéchine, par la fusion potassique du paracrésol monobromé.

On purifie par distillation dans le vide et cristallisation dans le toluène bouillant, qui le dépose à l'état anhydre.

**Propriétés.** — Fines aiguilles incolores, groupées en boules, fusibles à $+104^{\circ}$-$105^{\circ}$, bouillant vers $270^{\circ}$.

La lutorcine est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, plus difficilement dans le chloroforme, la benzine et le pétrole.

**Réactions.** — Elle se rapproche, de la résorcine par ses réactions, et en particulier par les propriétés de son dérivé, la *lutorcine-phtaléine,* qui présente une fluorescence verte dont l'intensité est comparable à celle de la fluorescéine.

De plus, l'action du brome fournit un dérivé analogue à l'éosine.

## 2. — **Homopyrocatéchine**

Syn. : *Métaparadioxytoluène.*

Composé incristallisable découvert dans la créosote par M. Muller, étudié par M. Marrasse, puis par MM. Tiemann et Nagaï et MM. Neville et Winther.

**Préparation.** — On peut l'obtenir par la distillation sèche du sel de calcium de l'acide *α-homoprotocatéchique.*

Ou encore de la *métanitroparatoluiduine.*

**Propriétés.** — C'est un liquide incristallisable, analogue par ses propriétés avec la pyrocatéchine.

La coloration par le perchlorure de fer est la même.

En outre l'azotate d'argent et le tartrato cupropotassique sont réduits dès la température ordinaire.

**Dérivés.** — L'*éther monométhylique* bouillant vers +219° n'est autre chose que le *créosol,* analogue au *gaïacol,* et se rencontre en forte proportion dans la créosote du commerce et dans le goudron de bois.

L'*éther diméthylique* de l'homopyrocatéchine ou *méthylcréosol* bout vers + 215°.

Il se rencontre également dans le goudron de bois.

### 3. — Hydrotoluquinone (Voyez p. 612).

### 4. — Isorcine-α (M. Blomstrand).

S'obtient par fusion potassique, au moyen de l'α-sulfotoluénate de potasse.

Aiguilles fusibles vers + 95°.

Point d'ébullition + 270°:

### 5. — Isorcine-γ (M. Senhofer).

Préparée au moyen du γ-sulfotoluénate de potasse.

Cristaux fusibles vers + 87°.

Point d'ébullition + 260°.

Les réactions sont très voisines de celles de l'orcine.

## BÉTAORCINE

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{10}O^4$.
Atom. . . . $C^8H^{10}O^2$.

Syn. : *β-orcine. — Bétorcinol.*

Ce composé, découvert par Stenhouse, a été considéré d'abord comme isomère de l'orcine. C'est un homologue de ce produit, dont il se distingue d'ailleurs facilement par ses réactions (M. Menschutkine).

Actuellement, M. Stenhouse la désigne sous le nom de *bétorcinol.*

Il ne dérive pas de l'acide usnique, mais d'un acide nouveau l'*acide barbatique.*

$$C^{38}H^{20}O^{14},$$

par un dédoublement analogue à celui qui fournit l'orcine.

On l'extrait maintenant de l'*Usnea barbata.*

D'après M. Tilden, la *nataloïne* fondue, avec la potasse, donne aussi de la β-orcine.

**Propriétés.** — Cristaux brillants, volumineux, appartenant au système quadratique (Miller), fusibles à + 163°.

On peut les sublimer sans altération.

La saveur est légèrement sucrée.

Peu soluble dans l'eau froide, ce corps se dissout facilement dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

**Réactions.** — En présence de l'ammoniaque, il y a coloration rouge, et même plus vite qu'avec l'orcine.

**Dérivés.** — L'eau de chlore fournit un *dérivé tétrachloré* fusible à + 109°, que l'on peut ramener à l'état de *composé dichloré* au moyen de l'acide iodhydrique.

Le brome donne également naissance, dans des conditions semblables, à un *dérivé tétrabromé* fusible à + 101, et à un *dérivé dibromé* fusible à + 155°.

Enfin, les cristaux des chambres de plomb fournissent aisément la *nitrosobéta-orcine* en cristaux prismatiques rouges (MM. J. Stenhouse et E. Groves).

## § V.

# DIPHÉNOLS

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{10}O^{4}.\\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{8}(OH)^{2}.\end{cases}$$

On a confondu sous ce nom (qui d'ailleurs devrait être réservé pour indiquer la fonction de phénol double) des corps de nature et de fonction différentes.

C'est ainsi que M. Griess a donné ce nom au composé $C^{24}H^{10}O^{2}$, isomère de l'éther phénylique, qu'il a obtenu en chauffant l'azotate de tétrazodiphényle. C'est un corps à fonction unique, auquel ne convient guère l'appellation dont il s'agit.

Il en est autrement du diphénol de M. Barth, formé par la fusion potassique du phénol. Ce corps répond à la formule $C^{24}H^{10}O^{4}$; il est diatomique, et on peut lui appliquer la désignation de diphénol. Seulement il faut lui attribuer une valeur au moins générique, attendu qu'il y a plusieurs diphénols isomères et que le composé décrit initialement par M. Barth paraît lui-même formé de deux au moins des diphénols dont nous nous occupons actuellement.

Ils sont au nombre de quatre. On peut les envisager comme dérivés du diphényle.

On les distingue par les lettres, α, β, γ, δ. La notation atomique traduit les somèries par les symboles

$$\begin{array}{l} C^6H^4(OH)(\ ) \\ | \\ C^6H^4(OH)(\ ). \end{array}$$

Dans lesquels les chiffres désignant la situation des (OH) indiquent les différences.

## α-Diphénol

Il se produit, en même temps que le β-diphénol, quand on soumet le phénol à l'action de la potasse fondante à une haute température. Il se dégage beaucoup d'hydrogène, et il se forme, en outre, divers produits et notamment des acides oxy-benzoïques.

On sépare les deux diphénols en les précipitant d'abord au moyen de l'acétate basique de plomb, décomposant par l'hydrogène sulfuré le précipité plombique et agitant avec de l'éther, qui dissout les deux isomères, que l'on sépare ensuite par cristallisation fractionnée.

**Propriétés.** — L'α-diphénol est en longues aiguilles, fusibles à + 123°, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et la benzine.

La solution aqueuse est colorée en bleu par le perchlorure de fer.

Distillé sur le zinc en poudre, il fournit du diphényle.

**Dérivés.** — L'acide sulfurique forme avec lui un acide **disulfodiphénolique** cristallisable, dont les sels de potasse ou de soude, qui cristallisent également, peuvent fournir par fusion en présence de la potasse un corps

$$C^{24}H^{10}O^8$$

que l'on peut envisager comme un *phénol tétratomique* (MM. Barth et Schraeder).

**Éther diméthylique.** — Liquide bouillant vers +320.

## β-Diphénol

La préparation a été indiquée ci-dessus.

**Propriétés.** — Lamelles très réfringentes, fusibles à +190°.

Il est moins soluble que l'α — diphénol dans l'eau, et ne fond pas comme lui dans l'eau bouillante.

Il donne du diphényle quand on le chauffe avec la poudre de zinc.

Le perchlorure de fer le colore en vert clair.

L'**éther diméthylique** cristallise en petits octaèdres (MM. Barth et Schraeder).

## γ-Diphénol — $C^{12}H^8OH_{(4)}OH_{(4)}$

Syn. : *Diparadiphénol.*

M. Griess l'a obtenu en chauffant en proportion calculée un sel de *bendizine* avec du nitrite de potassium en solution aqueuse. MM. Engelhardt et Latschinoff l'on préparé par fusion potassique du *paradisulfodiphénylate* de potasse.

Enfin MM. Schmidt et Schultz l'ont aussi préparé au moyen du dioxyphénylbenzoate de chaux.

**Propriétés.** — Lamelles brillantes, ou aiguilles incolores, fusibles à +272°.

Point d'ébullition supérieur à +360°.

Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Densité de vapeur : 6,50 (théorie, 6,44).

**Réactions.** — Le perchlorure de fer ne donne pas de coloration, mais le chlorure de chaux (et les oxydants) produit une couleur violette qui paraît due à une sorte de *quinon* $C^{24}H^8O^4$, dont les dérivées chlorés et bromés

$$C^{12}H^4Br^4O^4$$
$$C^{12}H^4Cl^4O^4$$

ont été préparés à l'état cristallisé (M. Magatti).

**Dérivés.** — L'*éther diacétique* du γ — diphénol est fusible à +160°.

Le **tétrachloro γ — diphénol** se prépare en dirigeant un courant de chlore dans une solution acétique du γ — diphénol.

Aiguilles incolores, fusibles à +233°.

Le **tétrabromo γ — diphénol** s'obtient comme le précédent en remplaçant le chlore par le brome.

Aiguilles feutrées fusibles à +264°.

L'*éther diacétique* de ce brome diphénol est en aiguilles fusibles à +240°

Les oxydants agissent facilement sur le tétrabromo γ — diphénol pour former des précipités rouges ou bleus, que l'on peut d'ailleurs faire cristalliser, avec quelque peu d'attention, et qui ne sont autre que le corps $C^{12}H^4Br^4O^4$ dont on a plus haut indiqué le rôle et l'origine.

## δ-Diphénol

Syn. : *Paraorthodiphénol.*

Il a été découvert par M. Lincke, qui l'a obtenu par la fusion potassique du

parasulfophénolate de potasse. Il l'avait envisagé d'abord comme identique avec le γ-diphénol de M. Griess. Depuis lors, le même δ-diphénol a été préparé dans d'autres conditions par M. Herzog et par MM. Shmidt et Schultz.

**Propriétés.** — Aiguilles ou petits prismes, probablement orthorhombiques.
Point de fusion + 160°.
Point d'ébullition + 345°.
Peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther.
Il fournit aussi du diphényle quand on le distille avec du zinc en poudre.

**Dérivés.** — L'*éther diacétique* cristallise en lamelles fusibles à + 94° (MM. Schmidt et Schultz).

§ VI.

## PHÉNOLS DIATOMIQUES DÉRIVÉS DE LA NAPHTALINE

Il y en a de trois espèces :

1° On connaît en premier lieu deux composés isomères occupant, relativement aux naphtylols, la place de la pyrocatéchine ou de l'hydroquinon par rapport aux phénols. Ce sont les oxynaphtols.

$C^{20}H^8O^4$ { Oxynaphtol (ou naphtobioxyle)
Naphtohydroquinon

Ce dernier a été étudié à côté des autres hydroquinons (V. p. 615).

2° On a décrit, en outre deux composés bivalents isomères,

$$C^{40}H^{14}O^4,$$

correspondant aux deux naphtylols aux dépens desquels ils prennent naissance par doublement de la molécule. Ils portent le nom de dinaphtols (M. Dianin). On les distingue en :

α-dinaphtol
β-dinaphtol.

3° Enfin un troisième dinaphtol a été dérivé de l'aldéhyde oxynaphtoïque par M. Kauffmann. Il doit avoir au moins une fonction alcoolique.

### Oxynaphtol

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^8O^4$.
Atom. . . . $C^{10}H^8O^2$ ou $C^{10}H^6(OH)^2$.

Syn. : *Naphtobioxyle.* — *Oxynaphtylol.*

M. Dusart l'a obtenu par la fusion potassique du disulfonaphtalinate de potasse.

**Propriétés.** — Petits cristaux rhomboédriques ou aiguillés, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, avec dichroïsme bleu-brun. très marqué.

Par la dessiccation, les cristaux d'oxynaphtol se réduisent en poudre brillante qui repasse à l'état d'aiguilles par la sublimation (MM. Wichelhaus et Darmstœdter).

## Dinaphtols

Formules { Équiv. $C^{40}H^{14}O^4$ . ; Atom. $C^{20}H^{14}O^2$ ou $\begin{array}{l} C^{10}H^6.OH \\ | \\ C^{10}H^6.OH. \end{array}$ }

M. Dianin a montré qu'en oxydant les naphtylols par le perchlorure de fer, en employant une molécule de sel ferrique pour une molécule de naphtylol en solution aqueuse, on voit au bout de peu de temps la liqueur se troubler par suite de la formation du dinaphtol qui se dépose.

A chaque naphtylol correspond donc un dinaphtylol ou dinaphtol, que l'on distingue par les deux lettre α et β comme les naphtylols correspondants.

## α-Dinaphtol

Lamelles incolores, rhombiques, nacrées, fusibles vers + 300°.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans le chloroforme et la benzine, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Le perchlorure de fer ou l'acide nitrique le colorent en violet.

Le chlorure benzoïque donne naissence à un **éther dibenzoïque** cristallisant en lamelles rhomboïdales, fusibles à + 254°.

## β-Dinaphtol

Prismes quadratiques, fusibles à + 218°.

Le perchlorure de fer et l'acide nitrique le colorent en vert. Distillé avec l'acide phosphorique anhydre, il donne un anhydride ou **oxyde de dinaphtylène** $C^{40}H^{12}O^2$.

Avec le chlorure benzoïque on a obtenu deux éthers.

**Éther monobenzoïque.** — Lamelles rhombiques, fusibles à + 204°.

**Éther dibenzoïque.** — Prismes à quatre pans, fusibles à + 160°.

**Le dinaphtol**, dérivé de l'aldéhyde oxynaphtoïque, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à + 195°.

§ VII.

## CHRYSAZOL

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{10}O^{4}$
Atom. . . . $C^{14}H^{8}(OH)^{2}$.

Syn. : *Dioxyanthracène*. — *Oxyanthrol*.

On le prépare au moyen de l'acide *α-disulfoanthracénique*, que l'on traite par la potasse fondante. L'acide chlorhydrique le sépare en flocons jaune clair, que l'on redissout dans l'alcool, et la solution froide, précipitée par l'eau avec précaution, donne des aiguilles de chrysazol (M. Liebermann).

**Propriétés.** — Aiguilles jaunes très réfringentes, qui ne fondent pas encore à + 220°, température à laquelle la décomposition commence.

Très soluble dans l'alcool froid, la solution jaune est douée d'une fluorescence bleue très accentuée.

Ce composé, isomère de l'anthrahydroquinon, est le véritable diphénol dérivé de l'anthracène. Son mode de préparation est à cet égard en parfait accord avec ses propriétés et ses réactions.

**Réactions.** — Les alcalis et l'ammoniaque le dissolvent avec facilité et les solutions alcalines s'oxydent au contact de l'air.

La solution alcoolique, traitée par l'eau de brome ou le perchlorure de fer, se colore en bleu verdâtre.

L'*éther diacétique* obtenu au moyen de l'anhydride acétique est en aiguilles argentées, fusibles à + 184°.

---

## BIBLIOGRAPHIE

Baeyer. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1875, p. 154.
Baeyer. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCXII, p. 351 et 851.
A. Baeyer. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXXIII, p. 1.
L. Barth. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI, p. 93.
L. Barth et Schreder. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1878, p. 1332.
Barth. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 101.
Barth et Senhofer. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIV, p. 109.
Boettger et Will. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 273.
Bolthe. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLVI, p. 576.

Buchner. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVI, p. 186.
Carstanjen. — *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. III, p. 50.
Chevreul. — *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. LXVI, p. 246.
Dianin. — *Jahresb. Chem.*, 1873, p. 441, 1874, p. 441, et 1875, p. 445.
Dusart. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 859.
Eissfeldt. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCII, p. 101.
Ekstrand. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1878, p. 713.
Engelhardt et Latschinoff. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1873, p. 194.
Erdmann. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXVII, p. 409.
E. Fischer. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1874, p. 1211.
F. Grimm. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1873, p. 506.
Graebe. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 1.
Graebe. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 327.
Griess. — *Journ. of the Chem. Soc.* (2), t. V, p. 91.
Griess. — *Journ. prakt. Chem* , t. CI, p. 92.
Herzog. — *Wien. Acad. Ber.*, t. LXXXII, p. 500.
Hesse. — *Ann. der Chem und Pharm.*, t. CXIV, p. 292.
Hlasiwetz et Barth. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXX, p. 354.
Hlasiwetz et Barth. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXX, p. 346.
Kauffmann. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1882, p. 804.
Koelle et Malin. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIX, p. 240.
Kœrner. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 279, et t. IV, p. 322.
E. Kopp. — *Bull. Soc. Chim.*, 1873, t. XV, p. 210.
Lautemann. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LXIII, p. 232.
Lallemand. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. XLIX, p. 163.
Laurent. — *Comptes rendus des trav. de Chimie*, 1849, p. 190.
Liebermann et Dittler. — *Deutsch Chem. Ges.*, t. V, p. 1090.
Lincke. — *Journ. prakt. Chem* (2), t. VIII, p. 43
Link. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1880, p. 1654.
Magatti. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1880, p. 224.
Malin. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 76.
Merck. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVIII, p. 60.
Nachbaur. — *Ann. der Chem. und Pharm* , t. CVII, p. 243.
Oppenheim et C. Vogt. — *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 221.
Reinsch. — *Repert. für Pharm.*, t. LXVIII, p. 54.
Reimer et Tiemann. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1876, p. 424.
Rousseau. — *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 133.
Schmidt et Schultz. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1879, p. 490.
Schreder. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 398.
Schreder. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 244
Spiegel. — *Bull. Soc. Chim.*, t. CLXX, p. 345.
Staedeler. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIX, p. 306
Stenhouse. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 174.
Stenhouse. — *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 268.
Stenhouse. — *Journal of Chem. Soc.* (2), t. IV, p. 236.
Stenhouse. — *Journal of Chem. Soc.* (3), t. VIII, p. 9.
Strecker. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LIV, p. 314.
Tiemann. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1875, p. 1123.
Tiemann et Koppe. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1881, p. 2016.
Uloth. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCI, p. 125.
Uloth. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCI, p. 215.
Von Pechmann. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1881, p. 1860.
Wagner. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIV, p. 285.
Weselsky. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXIV, p. 1.
Wichelhaus et Darmstœdter. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 314.
Woehler. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLV, p. 354, et t. LI, p. 150.
Woskresensky. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVII, p. 168.
Wright et Becket. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1876, p. 72.
Zwenger. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXVII, p. 327.

# CHAPITRE II

## PHÉNOLS PLURIVALENTS

Les mieux étudiés d'entre eux sont les phénols triatomiques comme le pyrogallol ou la phloroglucine.

Les phénols d'atomicité supérieure à trois sont peu connus, à moins qu'on ne classe parmi eux des corps tels que la quercite, la bergenite, ou le phénose, déjà décrits dans la seconde partie, et qui paraissent appartenir à un groupe de transition (V. Généralités).

§ 1.

## PYROGALLOL

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{6}O^{6}$ ou $C^{12}(H^{2}O^{2})^{3}$.
Atom. . . . $C^{6}H^{3}(OH)_{(1)}(OH)_{(2)}(OH_{(4)})$.

Syn. : *Acide pyrogallique. — Acide dioxyphénique. — Trioxybenzol.*

C'est encore à Scheele qu'il faut remonter pour l'historique de cet acide, car c'est lui qui l'a isolé le premier. Il est vrai qu'il le regardait comme de l'acide gallique simplement sublimé, ce qui ne paraîtra pas surprenant, pour peu qu'on se reporte à l'époque.

Depuis lors, Gemelin l'a distingué de l'acide gallique, et son histoire chimique a reçu de nombreux développements à la suite des travaux de Berzelius, Braconnot, Pelouze, qui ont établi définitivement sa constitution.

### PRÉPARATION

On l'obtient par la distillation sèche du tannin, ou de l'acide gallique.

On introduit dans une cornue tubulée et spacieuse un mélange d'une partie d'acide gallique pour deux parties de pierre ponce pulvérisée. Ce mélange doit occuper tout au plus la moitié de la capacité de la cornue. Cette cornue étant plongée dans un bain de sable, on y dirige par la tubulure un courant de gaz car-

bonique, puis on chauffe. L'acide pyrogallique passe dans le récipient adapté à la cornue. Tel est le procédé indiqué par Liebig.

On recueille ainsi environ le tiers du poids de l'acide gallique employé.

Ce procédé a été avantageusement modifié par MM. de Luynes et Espérandieu, qui l'ont amené en quelque sorte au rendement théorique, c'est-à-dire correspondant à l'équation ci-dessous.

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{10}}_{\text{Acide gallique}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide pyrogallique}}$$

On chauffe l'acide gallique dans un autoclave, avec deux ou trois fois son poids d'eau, et l'on porte la température vers +200°, pendant environ une demi-heure.

On décolore au noir animal, on fait cristalliser dans l'eau, et finalement on sublime dans le vide.

En prenant soin de fermer l'autoclave avec des rondelles en carton, on permet à l'acide carbonique de s'échapper sans que l'eau sorte de l'appareil.

L'acide pyrogallique peut encore se former aux dépens de l'acide diiodosalicylique, ou dibromosalicylique, traités par la potasse caustique (M. Lautemann).

De même l'hématoxyline, fondue avec la potasse caustique, fournit de l'acide pyrogallique.

## SYNTHÈSE

On peut préparer synthétiquement l'acide pyrogallique en soumettant à l'action de la potasse fondante divers acides sulfoconjugués du phénol monochloré (M. Baehr-Predari).

La préparation de M. Lautemann, au moyen des acides diiodo, ou dibromosalicylique peut également être envisagée comme une synthèse puisque l'acide salicylique se forme directement à partir du phénol.

## PROPRIÉTÉS

L'acide pyrogallique se présente sous forme d'aiguilles ou de lamelles blanches, fusibles vers +115°.

La saveur est très amère.

La vapeur provoque la toux.

Le point d'ébullition est voisin de +210°. La sublimation de ce produit est toujours accompagnée de la production d'acide *métagallique* en proportion variable. Cette formation se transforme en un dédoublement régulier quand on chauffe brusquement l'acide pyrogallique à +250°.

Il se résoud en eau et acide métagallique.

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide pyrogallique}} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{12}H^{4}O^{4}}_{\text{Acide métagallique}}$$

L'acide pyrogallique est un toxique. Deux à quatre grammes déterminent la mort d'un chien. Les symptômes de l'empoisonnement sont tout à fait comparables à ceux de l'empoisonnement par le phosphore. Il paraît, comme lui, provoquer la mort en enlevant l'oxygène au sang (J. Personne).

L'acide pyrogallique est très soluble dans l'eau. Deux parties et demie d'eau suffisent, à $+13^0$, pour le dissoudre.

Cette propriété permet de le séparer de l'acide gallique, qui lui est souvent mélangé.

Il est moins soluble dans l'alcool et dans l'éther.

## RÉACTIONS

L'acide pyrogallique ne décompose pas les carbonates, c'est donc un phénol et non un acide proprement dit. Aussi le nom de *pyrogallol*, qui tend à se substituer à l'ancienne désignation d'*acide pyrogallique*, est-il préférable.

**Hydrogène.** — L'acide iodhydrique à $+280^0$ réduit le pyrogallol et le ramène à l'état de benzine $C^{12}H^6$ (M. Berthelot).

**Oxygène.** — Le pyrogallol, en solution aqueuse, absorbe peu à peu l'oxygène de l'air en se colorant en brun.

En présence des alcalis, la solution noircit et absorbe l'oxygène avec une rapidité telle que cette réaction a été proposée par M. Chevreul d'abord, puis par Liebig, pour l'analyse volumétrique de l'air. Toutefois il est bon de remarquer, avec MM. Calvert et Boussingault, qu'il y a simultanément dégagement d'oxyde de carbone, aussi doit-on faire la lecture immédiatement après l'addition de la potasse, qui provoque presque instantanément l'absorption de l'oxygène.

Cette avidité du pyrogallol pour l'oxygène en fait un réducteur souvent employé. C'est ainsi qu'il réduit les sels d'or et d'argent, les sels de cuivre en solution alcaline, etc.

Son usage en photographie, comme révélateur, est basé sur cette propriété.

L'acide nitrique oxyde énergiquement le pyrogallol, et finit par le transformer en acide picrique. Mais il se forme auparavant un composé curieux qui se retrouve dans l'action des principaux oxydants, tels que le permanganate ou l'acide chromique, sur le pyrogallol.

Une solution concentrée de permanganate de potasse détermine l'oxydation du pyrogallol avec une activité si grande qu'elle produit une véritable effervescence d'acide carbonique (M. Monier).

Tandis qu'une solution sulfurique, à 6 pour 100 environ de permanganate, transforme l'acide pyrogallique en *purpurogalline*,

$$C^{40}H^{16}O^{18},$$

composé découvert par M. Girard.

Il se forme en même temps de l'acide oxalique.

La purpurogalline se sublime vers $+200^{\circ}$ en aiguilles d'un rouge grenat.

Les alcalis, et en particulier l'ammoniaque, font virer au bleu les solutions aqueuses.

**Chlore.** — L'acide pyrogallique est attaqué par le chlore et coloré en noir avec formation d'acide chlorhydrique.

**Brome.** — En agissant sur le pyrogallol à sec, le brome le transforme en un dérivé cristallisable

$$C^{12}H^{3}Br^{3}O^{6}$$

insoluble dans l'eau froide et décomposé par l'eau bouillante. On le fait cristalliser dans l'alcool.

**Alcalis.** — Le pyrogallol peut s'unir aux alcalis.

Les solutions sont instables, même à l'abri du contact de l'oxygène.

Quand on fait bouillir une solution concentrée de potasse avec de l'acide pyrogallique, il se forme de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

Un lait de chaux donne une coloration pourpre d'abord, puis brune.

La baryte donne une coloration brune qui vire au noir.

Néanmoins on est parvenu à préparer les combinaisons de l'acide pyrogallique avec le potassium, l'ammoniaque, le plomb et l'antimoine.

**Sels.** — L'acide pyrogallique colore en bleu indigo les solutions de sulfate de protoxyde de fer, et en rouge le perchlorure de fer.

**Acides.** — L'acide chlorhydrique est à peu près sans action.

L'acide nitrique ordinaire donne de l'acide picrique et de l'acide oxalique. Concentré, on ne trouve que l'acide oxalique.

L'acide azoteux, même en très petite quantité, colore en brun la solution de pyrogallol. C'est un réactif sensible au $\frac{1}{50000}$ environ d'après Schönbein.

L'acide picrique fournit avec le pyrogallol une combinaison cristallisée (M. de Luynes).

**Aldéhydes.** — Le pyrogallol se combine aux aldéhydes.

M. Baeyer a décrit une combinaison de pyrogallol et d'aldéhyde formique. De même l'aldéhyde ordinaire, ou encore l'aldéhyde-ammoniaque, ou enfin le chloral, peuvent donner des dérivés analogues. On sait que M. Reimer a élevé cette réaction au rang de méthode générale pour les phénols.

On obtient le plus ordinairement, par oxydation subséquente, diverses matières colorantes rouges.

Il en est de même en se servant de l'aldéhyde benzoïque.

L'hydrure de salicyle et le furfurol donnent des combinaisons du même genre (M. Baeyer). Tous ces dérivés sont des corps à fonctions mixtes.

Une mention spéciale doit être faite à propos de la *pyrogallo-quinone* (M. Wichelhaus), qui s'obtient très facilement en mélangeant deux dissolutions concentrées de quinone et d'acide pyrogallique en proportions moléculaires.

Le liquide se colore en rouge, et le produit cristallise en aiguilles rouges que l'on purifie par sublimation :

$$\underbrace{2(C^{12}H^4O^4)}_{\text{Quinone}} + \underbrace{2(C^{12}H^6O^6)}_{\text{Pyrogallol}} = {}^{12}H^6O^4 + \underbrace{C^{36}H^{14}O^{16}}_{\text{Pyrogallo-quinone}}$$

C'est une sorte de quinhydron de nature spéciale.

La *galloacétonine* de M. Wittemberg provient de l'action de l'acétone sur le pyrogallol, elle répond à la formule $C^{18}H^{10}O^6$. C'est un composé cristallisable.

De même la *pyrogallol-vanilléine,* isomère de la phloroglucine-vanilléine et formée dans des conditions analogues, etc. (M. Etti).

## ETHERS

On peut citer parmi les dérivés éthérés du pyrogallol les corps peu connus jusqu'à présent qui résultent de la réaction des chlorures acétique ou benzoïque sur l'acide pyrogallique (M. Nachbauer, MM. de Luynes et Espérandieu).

L'acide sulfurique, également, fournit un dérivé sulfoconjugué que l'on purifie difficilement (M. H. Schiff).

L'*éther mixte diméthylique* $C^{12}(H^2O^2)(C^2H^4O^2)(C^2H^4O^2)$ du pyrogallol a été rencontré par M. Hofmann dans le goudron de bois, dans la *créosote* et dans la *cérulignone* qui paraît en deriver par oxydation.

Les éthers *monoéthylique, diéthylique* et *triéthylique* ont été décrits par MM. Bénédikt, Hoffmann, etc.

Enfin le pyrogallol se combine avec les acides oxalique, succinique, pyromellique et phtalique, pour donner naissance à des composés de la nature des *phtaléines* (M. Baeyer). Ces dernières combinaisons, mieux étudiées que les autres, nous servirons de type.

### PHTALÉINES DU PYROGALLOL

Ici se rencontre un cas particulier dans la série des phtaléines. M. Baeyer avait décrit la *galléine* comme identique avec la phtaléine du pyrogallol, il lui attribuait en conséquence la formule $C^{40}H^{12}O^{14}$ ; mais des recherches plus récentes tendent à faire admettre que deux phtaléines peuvent se dériver du pyrogallol.

L'une, répondant à la formule $C^{40}H^{12}O^{14}$, la phtaléine véritable serait l'*hydrogalléine.*

Tandis que la *galléine*, dont la composition répond à la formule $C^{40}H^{10}O^{14}$, est la phtaléine d'un composé quinonique $C^{24}H^{10}O^{12}$, formé aux dépens de deux molécules d'acide pyrogallique.

Dès lors on comprend facilement que, par hydrogénation, la galléine donne naissance à l'hydrogalléine (M. Buchka).

Nous allons donc décrire successivement ces deux substances, en commençant par la galléine, la plus anciennement connue et celle qui donne naissance à la seconde.

## Galléine

Formules
- Équiv. . . . $C^{10}H^{10}O^{14}$.
- Atom. . . .

```
                 ∕ Ꞓ⁶H² ∖   ӨH.Ө
Ꞓ⁶H⁴ — Ꞓ ⟨            ⟩ Ө   |
|      |  ∖ Ꞓ⁶H² ∕    ӨH.Ө.
ꞒӨ  —  Ө
```

Ce composé prend naissance quand on chauffe vers 200°, une partie d'anhydride phtalique avec deux parties de pyrogallol. On reprend par l'alcool la masse refroidie, et l'on précipite par l'eau la solution alcoolique.

On purifie le produit en le transformant en éther acétique, qu'on saponifie ensuite (M. Buchka).

**Propriétés.** — Petits cristaux rouges à reflets verts, peu solubles dans l'éther, l'acétone, la benzine et le chloroforme.

Solubles dans l'eau et surtout dans l'alcool.

Les solutions alcalines étendues ont une couleur rouge, qu'un excès d'alcali fait virer au bleu.

L'ammoniaque, l'eau de chaux et l'eau de baryte donnent des solutions violettes. — L'acide sulfurique la transforme à + 190°, en *céruléine* (Voir plus loin).

**Dérivés.** — On connaît deux dérivés éthérés.

*Éther tétracétique.* — Cristaux rhomboédriques, fusibles à + 248°.

*Éther tétrabenzoïque.* — Cristaux aiguillés, fusibles à + 231°.

Et un dérivé bromosubstitué.

*Dibromo-galléine.* $C^{40}H^{8}Br^{2}O^{14}$. — Cristaux brillants mordorés, dont on peut dériver, par l'acide acétique anhydre, un ether tétracétique, en lamelles fusibles à + 234°.

## Hydrogalléine.

Formules
- Équiv. . . . $C^{40}H^{12}O^{14}$.
- Atom. . . .

```
                 ∕ Ꞓ⁶H² ∖  (ӨH)²
Ꞓ⁶H⁴ — Ꞓ ⟨            ⟩ Ө
|      |  ∖ Ꞓ⁶H² ∕   (ӨH)².
ꞒӨ  —  Ө
```

C'est la véritable phtaléine du pyrogallol.

On l'obtient en hydrogénant la galléine, en solution alcaline, au moyen de la poudre de zinc.

**Propriétés.** — Masse cristalline soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique.

La solution dans les alcalis est incolore, mais bleuit à l'air par oxydation.

**Dérivés.** — L'anhydride acétique fournit un éther *tétracétique*.

Par hydrogénation en liqueur alcaline on obtient la phtaline correspondante, qui est la *galline*.

## Phtaléine de la benzine et du pyrogallol

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{14}O^{10}$

Atom. . . . $C^6H^4—C<(C^6H^5)(C^6H^2.(OH)^3)$, $C^6H^4$ et C liés par CO — O

M. von Pechmahn obtient ce corps au moyen de l'acide benzoylbenzoïque et du pyrogallol.

**Propriétés.** — Lamelles brillantes, fusibles à + 190°.

Solubles dans la plupart des dissolvants, hormis l'eau et le pétrole léger.

L'acide chlorhydrique donne une solution verte.

**Dérivés.** — L'*éther triacétique* est en fines aiguilles, fusibles à + 231°.

Cette phtaléine peut donner naissance à une *phtaline* par réduction, à l'aide du zinc, en liqueur acétique.

## Phtaline

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{12}O^{12}$.

Atom. . . . $C^6H^4<(CH<(C^6H^2.(OH)^2)(C^6H^2.(OH)^2)>O)(CO^2H)$

Syn. : *Galline*.

On l'obtient en hydrogénant, en solution ammoniacale, au moyen de la poudre de zinc, l'hydrogalléine, ou plus simplement la galléine.

**Propriétés.** — La galline cristallise en fines aiguilles incolores, altérables. C'est un acide qui décompose les carbonates.

L'acide sulfurique la transforme, à froid, en céruline qui est la phtalidine correspondante (M. Buchka).

## Gallol $C^{40}H^{16}O^{14}$

Quand on effectue l'hydrogénation de la galléine en liqueur acide, au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, on obtient un composé différent qui avait été décrit sous le nom de *galline*. On lui attribuait la formule $C^{40}H^{14}O^{14}$ ; sa véritable formule est $C^{40}H^{14}O^{14}$, comme l'a montré M. Buchka, qui a fait voir en même temps que ce corps doit être rapproché du *phtalol* (V. p. 676).

Aussi a-t-il proposé de le désigner sous le nom de *gallol*. Il en a dérivé un *éther pentacétique*.

C'est donc un composé, à fonction mixte, à la fois phtaléine et alcool-phénol quintivalent.

## Phtalidine

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{12}O^{12}$
Atom. . . .

```
          C—C⁶H²  (OH)²
         / | \      \
C⁶H⁴ <   |   > C⁶H    > O
         \ | /      /
          C—OH    (OH²)
```

Syn. : *Céruline*.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid la galline, et la transforme en phtalidine que l'eau précipite.

On peut encore réduire à chaud la *céruléine* (V. plus loin) en solution ammoniacale par la poudre de zinc.

**Propriétés.** — Flocons rougeâtres solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Les solutions présentent une fluorescence jaune verdâtre.

Cette céruline s'oxyde rapidement à l'air pour donner la céruléine, mais, dès lors, il est évident que c'est la phtalidéine correspondant non à l'hydrogalléine, mais à la galléine.

L'*éther tétracétique* a été préparé. Lamelles jaunes fusibles à + 256° (M. Buchka).

## Phtalidéine

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{10}O^{14}$
Atom. . . .

```
C⁶H⁴—C.OH—C⁶H².OH—O
|      |          \O |
CO — C⁶H.OH———————O
```

Syn. : *Céruléine*.

On peut la préparer au moyen de la phtalidine précédente, mais plus facilement à partir de la galléine, à la série de laquelle elle appartient.

Il suffit de chauffer à + 200° la galléine, avec de l'acide sulfurique concentré et de précipiter par l'eau la solution verte ainsi obtenue.

**Propriétés.** — Précipité noirâtre peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis fournissent des solutions vertes qu'on utilise en teinture.

**Dérivés.** — L'*éther triacétique* cristallise en aiguilles rouges. Il est peu stable et se saponifie par simple évaporation au bain-marie.

### DÉRIVÉS DU PYROGALLOL PAR SUBSTITUTION

Leur formation est difficile. C'est ainsi que l'action du chlore fournit des composés tels que :

Le **mairogallol** $C^{36}H^{7}Cl^{11}O^{20}$ de MM. Stenhouse et Groves.

Le **leucogallol** $C^{36}H^{10}Cl^{12}O^{14}$, obtenu par les mêmes savants et cristallisable comme le précédent.

Les dérivés régulièrement formés sont représentés par les composés suivants, qu'on peut également envisager comme homologues du pyrogallol.

## MÉTHYLPYROGALLOL

Formule { Équiv. . . . . $C^{14}H^{8}O^{6}$.
Formule { Atom . . . . . $C^{6}H^{2}(CH^{3}).(OH)^{3}$.

Syn. : *Dioxycrésylol*.

On sait que Reichenbach a tiré de la créosote du hêtre un produit bleuâtre, à reflets métalliques, auquel il a donné le nom de *pittakale*. Ce produit, étudié et purifié par M. Liebermann, lui a fourni une matière colorante cristallisable qu'il a décrite sous le nom d'*eupittone*. M. Hofmann, au cours de ses études analytiques et synthétiques sur la constitution de la créosote, a fait la synthèse de l'eupittone au moyen du sesquichlorure de carbone et d'un éther diméthylé du pyrogallol. Il a proposé d'appeler ce corps l'acide *eupittonique* pour rappeler l'analogie de sa formation avec celle de l'acide rosolique ; mais un examen approfondi de la réaction a montré qu'en outre de l'éther diméthylé du pyrogallol, il y avait aussi la présence nécessaire de l'éther diméthylique du méthyl-pyrogallol, homologue supérieur du pyrogallol, que M. Hoffmann a isolé sous forme d'éther benzoïque, puis obtenu en liberté par saponification de cet éther.

Il a été peu étudié en lui-même.

M. Hoffmann s'est attaché plus particulièrement à préciser les conditions de la reproduction synthétique de l'acide eupittonique. Il compare cette formation à celle de la rosaniline aux dépens de la toluidine et de l'aniline.

On aurait donc pour l'acide eupittonique :

$$\underbrace{2(C^{16}H^{10}O^{6})}_{\text{Éther diméthylique du pyrogallol}} + \underbrace{C^{18}H^{12}O^{6}}_{\text{Éther dyméthylique du méthylpyrogallol}} = \underbrace{C^{50}H^{26}O^{18}}_{\text{Acide eupittonique}} + 3(H^{2}).$$

tout comme on a pour la rosaniline :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Aniline}} + \underbrace{C^{14}H^{9}Az}_{\text{Toluidine}} = \underbrace{C^{38}H^{17}Az^{3}}_{\text{Pararosaniline}} + 3(H^{2}).$$

**Dérivés.** — Les seuls dérivés connus du méthylpyrogallol sont l'*éther diméthylique*, qui se rencontre dans la créosote,

Et l'*éther benzoïque*, dont il a été question plus haut (Hofmann).

## DIOXYXYLÉNOL

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}O^{10}O^{6}$
{ Atom . . . . . $\text{Ɵ}^{6}H(\text{Ɵ}H^{3})^{2}(\text{Θ}H)^{3}$.

C'est un isomère de l'éthylpyrogallol.

On l'obtient en faisant agir l'acide sulfureux, en solution aqueuse, sur l'oxymétaxylolquinone.

Il paraît donc se rapprocher des hydroquinons, et spécialement de la trioxynaphtaline, que l'on peut considérer à la rigueur comme un quinon triatomique (V. p. 651).

**Propriétés.** — Ce corps cristallise en cristaux volumineux et incolores.

Point de fusion + 122°.

## PROPYLPYROGALLOL

Formule { Équiv. . . . . . $C^{18}H^{12}O^{6}$ ou $C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})^{3}$.
{ Atom . . . . . . $C^{9}H^{12}O^{3}$ ou $\text{Ɵ}^{6}H^{2}(\text{Ɵ}^{3}H^{7})(\text{Θ}H)^{3}$.

Ce corps existe dans la créosote. Du moins on le rencontre à l'état d'éther diméthylique dans les fractionnements supérieurs de la distillation de ce produit. L'étude de ces différents corps a été faite par M. Hofmann, qui a montré que, tandis que les fractionnements inférieurs sont formés de phénols monoatomiques ou diatomiques, et de leurs dérivés méthylés, les parties supérieures contiennent principalement des phénols triatomiques, et plus particulièrement les dérivés méthylés du pyrogallol et de deux homologues de ce produit, le propylpyrogallol et le méthylpyrogallol, indiqué précédemment.

M. Hofmann a effectué la reproduction synthétique des dérivés méthylés du pyrogallol, et en même temps de ceux du propylpyrogallol.

**Éther diméthylique** du propylpyrogallol $C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}$. — C'est le point de départ des recherches de M. Hofmann.

Liquide réfringent, à odeur de créosote, bouillant à + 285°.

Il forme avec les alcalis des sels bien cristallisés.

**Éther diméthylacétique.** — Prismes blancs, fusibles à + 87°.

**Éther diméthylbenzoïque.** — Cristaux fusibles à + 91°.

Par oxydation, l'éther diméthylique $C^{22}H^{16}O^{6}$ du propylpyrogallol, fournit un *quinon* $C^{16}H^{8}O^{8}$ en belles aiguilles jaunes.

L'hydrogénation de ce quinon donne naissance à un *hydroquinon* $C^{16}H^{10}O^{8}$, qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à + 160°.

Un mélange équimoléculaire de ces deux corps cristallise en belles aiguilles rouges, fusibles à + 175°. Sorte de quinhydrone dérivé des deux composés ci-dessus.

## § II.

## PHLOROGLUCINE

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{6}O^{6}$ ou $C^{12}(H^{2}O^{2})^{3}$.
Atom. . . . . $\mathrm{C}^{6}H^{3}(\mathrm{OH})^{3}{}_{(1.3.4)}$.

Cet isomère du pyrogallol a été découvert, en 1855, par M. Hlasiwetz, en soumettant la *phlorétine* à l'action d'une solution de potasse bouillante et concentrée.

$$\underbrace{C^{30}O^{14}O^{10}}_{\text{Phlorétine.}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{C^{18}H^{10}O^{6}}_{\text{Acide phlorétique}}$$

La phlorétine est donc l'éther phlorétique de la phloroglucine.

Cette phlorétine, à l'état naturel, se trouve combinée au glucose, et c'est alors le glucoside, très répandu dans les végétaux, connu sous le nom de *phloridzine* (V. p. 367).

Depuis les premières publications de M. Hlasiwetz sur ce sujet, la phloroglucine a été obtenue aux dépens d'un grand nombre de composés naturels, parmi lesquels on peut citer : le *morin* et la *quercétine* (M. Hlasiwetz), la *catéchine*, le *kino*, le *sang-dragon*, la *gomme-gutte* (MM. Hlasiwetz et Barth).

La *lutéoline*, le *tannin des marrons d'Inde* (M. Rochleder).

Le *rouge de ratanhia* et *l'acide filieique* (M. Grabowsky).

M. Hlasiwetz range les principes qui fournissent la phloroglucine en deux classes,

suivant qu'ils donnent la phloroglucine seule, ou qu'il se forme en même temps un glucose.

I. **Phloroglucides** : Phlorétine, quercétine, lutéoline, catéchine, maclurine, acide filicique.

II. **Phloroglucosides** : Phlorizine, quercitrine, robinine, rutine.

Toutefois la quercitrine fournit non du glucose, mais bien de l'isodulcite (V. p. 338).

## PRÉPARATION

La phloroglucine se prépare actuellement au moyen du phénol, de l'acide gallique, ou mieux de la résorcine soumise à l'action de la soude en fusion (MM. Barth et Schreder). C'est donc une véritable synthèse.

$$\underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Résorcine.}} + O^2 = \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Phloroglucine.}}$$

Le rendement atteint 70 pour 100 environ.

Ce procédé fructueux a fait abandonner les anciennes méthodes basées sur la décomposition des phloroglucides par la potasse.

L'opération s'accompagne de formations intermédiaires dont il a été déjà question, en particulier dans les Généralités.

## PROPRIÉTÉS

La phloroglucine cristallise en prismes ou lames orthorhombiques, retenant deux molécules d'eau de cristallisation.

La saveur est franchement sucrée.

Elle fond à + 209°, et se sublime partiellement à une température plus élevée.

Très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui l'abandonne par évaporation à l'état anhydre.

## RÉACTIONS

Les réactions de la phloroglucine la rapprochent beaucoup de celles de l'orcine, notamment la coloration à l'air des solutions alcalines. Ce caractère est moins prononcé que pour l'acide pyrogallique.

Dernièrement, pour reconnaître la phloroglucine, M. Weselsky a conseillé d'ajouter successivement un peu de nitrate d'aniline, puis de l'azotite de potasse ; la liqueur se trouble et finit par donner un précipité rouge-cinabre.

**Réducteurs.** — L'acide iodhydrique, à + 140°, attaque la phloroglucine, mais sans la réduire complètement. Il y a simplement formation d'un anhydride $C^{24}H^{10}O^{10}$ (M. Hlasiwetz). Cette réaction, pour donner tous ses résultats, devrait être effectuée

à + 280°, en présence d'acide iodhydrique saturé. Mais on sait d'autre part que la phloroglucine dérive de la résorcine.

**Oxydation.** — On a mentionné l'altération des solutions de phloroglucine en présence de l'air, surtout quand elles sont alcalines (MM. Weyl et Goth).

Par le permanganate, elle est changée en acide oxalique.

L'acide nitrique, suivant la concentration, fournit de la nitrophloroglucine ou de l'acide oxalique.

**Chlore. — Brome. — Iode.** — L'action du chlore donne naissance à de l'acide dichloracétique (MM. Hlasiwetz et Habermann).

Le brome fournit de la **tribromophloroglucine.**

L'iode n'a pas d'action sensible sur la phloroglucine.

**Sels métalliques.** — L'hypochlorite de chaux se comporte comme un oxydant alcalin ; il se produit une coloration rougeâtre passagère.

Le perchlorure de fer donne une couleur rouge violacé.

Les sels de mercure et d'argent sont réduits par la phloroglucine, il en est de même de l'oxyde de cuivre en solutions alcalines.

Enfin la phloroglucine forme avec le sulfate de quinine une combinaison cristallisée.

## ÉTHERS

On peut considérer comme des éthers les dérivés qui résultent de l'action du chlorure acétique et du chlorure benzoïque sur la phloroglucine.

On n'a pas encore recherché si le *dérivé acétique* est un éther monoacide, diacide ou triacide. En tout cas, il peut cristalliser, au sein de l'alcool, en petits prismes incolores.

Quant à l'**éther benzoïque,** qui cristallise également, c'est un éther saturé, c'est-à-dire tribenzoïque.

Il cristallise en lamelles blanches et brillantes (MM. Hlasiwetz et Pfaundler).

On peut mentionner encore l'acide **sulfophloroglucique** $C^{12}H^{4}O^{4}(S^{2}H^{2}O^{8})$, qui résulte de l'action de l'acide sulfurique fumant sur la phloroglucine.

C'est un corps qui cristallise et dont les sels sont très solubles.

Sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore, deux molécules de cet acide sulfoconjugué perdent $H^{2}O^{2}$, et donnent naissance à une sorte d'éther qui, par ses propriétés se rapproche beaucoup du tannin (M. H. Schiff).

Une **triéthyline phloroglucique** $C^{12}(C^{4}H^{6}O^{2})^{3}$ a été dernièrement décrite par M. Benedikt.

C'est un liquide huileux, distillable sans décomposition.

Enfin la **phloroglucine-vanilléine,** $C^{40}H^{18}O^{16}$, s'obtient en mettant en présence en solution alcoolique une molécule de phloroglucine, une molécule de vanilline, et ajoutant de l'acide chlorhydrique.

C'est un corps qui se présente en cristaux incolores, solubles dans l'alcool (M. Etti).

## DÉRIVÉS DE L'ACIDE PHTALIQUE

### Phtaléine

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{12}O^{14}$.
Atom. . . . . $C^6H^4\langle{}^{C-C^6H^2.(OH)^2}_{CO}\rangle O$ ; $C$ lié aussi à $C^6H^2.(O)^2H$, les deux noyaux unis par $O$

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} O, \quad C \begin{matrix} \diagup C^6H^2.(O)^2H \\ \diagdown C^6H^2.(OH)^2 \end{matrix} \rangle O$$

Syn. : *Phloroglucine-phtaléine.*

Elle a été obtenue par M. Link en chauffant, à + 170°, parties égales de phloroglucine et d'anhydride phtalique, pendant six ou huit heures. On dissout ensuite le produit dans la soude, et on neutralise par l'acide sulfurique, qui précipite la phtaléine en flocons rouges, que l'on épuise par l'eau bouillante. On concentre et on laisse refroidir. La phtaléine cristallise en aiguilles orangées.

**Propriétés.** — Aiguilles insolubles dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, qui se colorent à l'air en rouge orangé.

Les solutions alcalines ne sont pas fluorescentes.

### Phtaline

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{14}O^{14}$.
Atom. . . . . $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH \begin{matrix} \diagup C^6H^2.(OH)^2 \\ \diagdown C^6H^2.(OH)^2 \end{matrix} \rangle O \\ \diagdown CO^2H \end{matrix}$

S'obtient en traitant par la poudre de zinc la solution alcaline de la phtaléine ci-dessus, puis, quand elle est décolorée, épuisant par l'éther. L'éther abandonne par évaporation la phtaline à l'état amorphe (M. Link).

## DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION

Nous avons déjà, à propos de l'action du brome, signalé la formation de la *tribromophloroglucine.*

### **Tribromophloroglucine** $C^{12}H^{3}Br^{3}O^{6}$.

On l'obtient bien facilement en ajoutant goutte à goutte du brome à une solution concentrée de phloroglucine jusqu'à coloration rouge persistante.

Il se forme un abondant précipité cristallin de tribromophloroglucine que l'on redissout dans l'eau bouillante.

Par refroidissement le produit cristallise en longues aiguilles, retenant trois molécules d'eau.

### **Phlorobromine** $C^{12}HBr^{9}O^{2}$.

M. Benedikt l'a isolé comme produit ultime de l'action du brome en excès sur la phloroglucine.

On fait cristalliser dans le chloroforme.

Prismes brillants appartenant au système orthorhombique.

Point de fusion + 152°.

A cette température le brome ne tarde pas à se dégager.

Ce composé curieux est à la fois éther, dérivé bromo substitué et, sans doute aussi, composés d'addition.

### **Trinitrosophloroglucine** $C^{12}H^{3}(AzO^{2})^{3}O^{6}$ (M. Benedikt).

Cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *sel de potassium* $C^{12}K^{3}(AzO^{2})^{3}O^{6}$ cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Il détone à + 130°.

Il en est de même du *sel de plomb*, qui est jaune et amorphe.

### **Phloréine** $C^{36}H^{11}AzO^{14}$.

Cette matière colorante est aussi un dérivé nitreux de la phloroglucine, formé par condensation dans des circonstances spéciales (M. Bénédikt). C'est un composé à fonction mixte.

La phloroglucine desséchée et dissoute dans l'éther est traitée à froid par de l'acide nitrique nitreux. Au bout de quelque temps, la solution éthérée est évaporée au bain-marie, et la poudre vert foncé obtenue est la phloréine.

Par fusion potassique la phloroglucine est régénérée.

Par hydrogénation il se forme un produit instable que l'oxygène de l'air ramène à l'état de phloréine.

### Nitrophloroglucine $C^{12}H^5(AzO^4)O^6$.

MM. Hlasiwetz et Pfaundler l'ont obtenue en traitant, à une douce chaleur, la phloroglucine par de l'acide nitrique étendu.

Cristaux lamelleux, amers, solubles dans l'eau.

### Trinitrophloroglucine $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^6$ (M. Benedikt).

Se prépare au moyen du sel de potasse de la trinitrosophloroglucine, soumise avec précaution à l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique. On recristallise dans l'éther.

Prismes hexagonaux de couleur jaune, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Point de fusion + 158°.

A une température plus élevée elle détone.

C'est un acide tribasique.

On connaît trois *sels de potassium* peu solubles dans l'eau et cristallisables.

Un sel d'ammoniun, un sel de baryum et un sel de plomb ont également été préparés.

### Phloramine $C^{12}H^7AzO^4$.

Résulte de substitution de $AzH^3$ à $H^2O^2$ dans la phloroglucine (MM. Hlasiwetz Pfaundler). La réaction se passe à la température ordinaire.

Ce corps sera étudié avec les autres amines.

## GLUCINES

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^6O^6$. / Atom . . . . . $\text{C}^6H^6\text{O}^3$.

Immédiatement à côté de la phloroglucine, viennent se ranger un certain nombre de composés analogues, désignés sous le nom de *glucines* par M. A. Gauthier, qui les considère comme des sortes de glucoses aromatiques.

La phloroglucine est, bien entendu, le type du groupe, qui comprend, d'après ce chimiste, les glucines suivantes :

Phloroglucine,
Œnoglucine,
Querciglucine,
Phénoglucine.

Auxquelles il y aurait peut-être à joindre d'autres corps, tels que l'*isophloroglucine* de M. Rochleder, etc.

Ce sont des corps neutres, qui forment avec les alcalis des glucinates solubles, oxydables et instables comme les combinaisons du même genre fournies par les glucoses.

Les glucines ont une saveur franchement sucrée. Peu solubles dans l'eau, au sein de laquelle elles cristallisent en retenant un peu du dissolvant, elles sont plus facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Les glucines réduisent à chaud la liqueur de Fehling et sont précipitables par le sous-acétate de plomb.

## Œnuglucine

Les matières colorantes des vins rouges, traitées par la potasse fondante, fournissent toujours un phénol trivalent $C^{12}H^6O^6$.

La matière colorante du vin rouge de Carignane a donné, dans ces conditions, à M. Gautier de l'*œnoglucine*. On l'isole au moyen de l'éther.

**Propriétés.** — Elle cristallise en retenant deux molécules d'eau, comme la phloroglucine.

Ce sont des prismes ou lamelles rhomboïdales, d'un goût sucré.

Le point de fusion est voisin de + 208°.

Le perchlorure de fer donne à peine une nuance violacée. Les autres réactions sont celles de la phloroglucine.

## Phénoglucine

Cet isomère de la phloroglucine a été obtenu par M. A. Gautier en traitant le phénol par la soude fondante.

**Propriétés.** — La phénoglucine se rapproche beaucoup de la phloroglucine. Elle ne s'en distingue guère que par le point de fusion, situé à + 200°,5, et par la coloration, d'un violet pâle, qu'elle donne avec le perchlorure de fer.

## Querciglucine

C'est le résultat du dédoublement par fusion potassique de la quercétine du quercitron. M. Hlasiwetz regarde le phénol $C^{12}H^6O^6$, qui se produit alors, comme identique avec la phloroglucine. M. Gautier l'en distingue par les caractères suivants :

**Propriétés.** — Le point de fusion est situé vers + 174°. La saveur est à peine sucrée. La quantité d'eau de cristallisation est trois fois moindre.

Enfin, pas de coloration en présence des sels ferriques.

§ III.

## DIOXYNAPHTOL

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^8O^6$.
Atom. . . . . $C^{10}H^8O^3$ ou $C^{10}H^5(OH)^3$.

Syn. : *Trioxynaphtaline.*

Ce triphénol paraît avoir, à l'égard de la naphtaline et des naphtylols, des relations du même genre que celles du pyrogallol à l'égard de la benzine et du phénol. En outre, son mode de formation le rapproche des hydroquinons ainsi que du dioxyxylénol.

Il a été découvert par MM. Graebe et Ludwig dans les produits de réduction de l'oxynaphtoquinon au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'étain.

$$\underbrace{C^{20}H^6O^6}_{\text{Oxynaphtoquinon}} + H^2 = C^{20}H^8O^6$$

**Propriétés.** — Aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — Il réduit énergiquement les sels d'argent, de mercure et de cuivre en solution alcaline.

Abandonné au contact de l'air en solution potassique, il s'oxyde rapidement et se transforme en dérivé potassique de l'oxyanthraquinon.

Toutes ces réactions trouvent leurs analogues, comme on voit, parmi les réactions principales de l'acide pyrogallique.

# CHAPITRE III

## PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES

Ils sont peu nombreux et même leur existence, en cette qualité, peut se discuter encore, surtout pour les phénols monobenziniques.

Nous citerons : le trioxyxylénol $C^{16}H^{10}O^8$, découvert par M. Hofmann, et le composé tétravalent, $C^{24}H^{10}O^8$, dérivé de l'acide disulfodiphénolique par MM. Barth et Schroeder, ainsi que son isomère, la sapanine (M. Schreder).

Le dioxyhydroquinon $C^{12}H^6O^8$ n'a pas été isolé.

L'acool naphténique de M. Neuhof n'est pas connu d'une manière certaine. Il est peut-être à la fois alcool et phénol. Nous le retrouverons aux alcools à fonction mixte.

Quant au *furfurane*, $C^8H^4O^2$, désigné par M. Limpricht, qui l'a découvert, sous le nom assez mal choisi de *tétraphénol*, il se rencontre, à côté de divers homologues, dans les produits de la distillation du pin.

Plus récemment M. Henninger l'a dérivé de l'érythrite. En tout cas, ce produit n'a rien de commun avec les phénols tétravalents, auxquels il convient de réserver la dénomination de tétraphénols.

## TRIOXYXYLÉNOL

$C^{16}H^{10}O^8$

Syn. : *Oxydiméthylpyrogallol.*

Nous classons dans les phénols tétratomiques, sous le nom de trioxyxylénol, le corps découvert par M. Hofmann et qui fait fonction d'hydroquinon tétratomique (V. p. 644).

**Propriétés.** — Nous rappelons seulement ici qu'il cristallise en aiguilles fusibles à + 160°.

Qu'il dérive par hydrogénation d'un quinon $C^{16}H^8O^6$ en belles aiguilles jaunes.

Enfin qu'il forme avec ce quinon une combinaison équimoléculaire cristallisée en aiguilles rouges.

Ce corps, fusible à + 175°, paraît représenter le quinhydron des deux composés ci-dessus.

## PHÉNOL TÉTRAVALENT $C^{24}H^{10}O^{8}$

On peut regarder comme un phénol tétravalent le composé dérivé par MM. Barth et Schroeder de l'acide disulfodiphénolique par fusion potassique.

**Propriétés.** — Aiguilles fusibles à + 84°.

Il est coloré en vert clair par le perchlorure de fer.

Ce corps est voisin, sinon identique, avec la dirésorcine (V. p. 592).

## SAPANINE

Formules { Équiv. $C^{24}H^{10}O^{8} + 2(H^{2}O^{2})$.
Atom. $\mathrm{C}^{12}H^{10}\mathrm{O}^{4} + 2(H^{2}\mathrm{O})$,

ou bien $\mathrm{C}^{6}H^{3}.(\mathrm{O}H)^{2}$
|
$\mathrm{C}^{6}H^{3}.(\mathrm{O}H)^{2}$.

M. Schroeder a tiré du bois de sapan (*Cæsalpinæ sappan*), en soumettant l'extrait à l'action de la potasse fondante, un mélange de résorcine, de pyrocatéclurcine et d'une substance cristallisée à laquelle il a donnée le nom de sapanine, et qui paraît isomère avec le composé ci-dessus.

**Propriétés.** — Cristaux blancs, lamelleux, miroitants, d'une saveur légèrement astringente, retenant deux molécules d'eau.

Peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans le chloroforme et la benzine, cette matière se dissout bien dans l'alcool, l'éther ou l'eau bouillante.

Elle distille sans altération.

Le chlorure de fer colore en rouge foncé les solutions de sapanine; le chlorure de chaux les colore en vert.

A l'ébullition, la sapanine réduit la liqueur de Fehling ainsi que le nitrate d'argent ammoniacal.

**Dérivés.** — Le chlorure acétique se combine énergiquement avec la sapanine en donnant un *éther tétracétique* cristallisant dans l'alcool en petites prismes incolores. Ce corps fonctionne donc comme phénol tétratomique.

L'acide nitrique donne naissance à de la *trinitro-résorcine*.

# DIOXYHYDROQUINON

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^6O^8$.
Atom. . . . . $Є^6H^2(ӨH)^4$.

On ne l'a pas encore isolé, non plus que le dioxyquinon

$$C^{12}H^4O^8,$$

mais on connaît les dérivés chlorés et bromés correspondants.

L'*acide bromanilique* et l'*acide hydrochloranilique*

$$Cl^2O^8, C^{12}H^4$$

formé par hydrogénation de l'acide chloranilique (M. Koch, M. Graebe), sont les types de ce genre de corps, autour desquels se groupent de nombreux dérivés dont la description ne saurait trouver place ici (V. Quinons).

# CHAPITRE IV

## PHÉNOLS PENTATOMIQUES

On n'en connaît aucun d'une manière bien positive, à moins qu'on ne veuille ranger parmi ces phénols la quercite $C^{12}H^{12}O^{10}$, qui se rattache à la benzine d'une manière très directe il est vrai, mais dont les réactions générales sont tellement voisines des alcools tétratomiques ou hexatomiques de la série grasse que nous n'avons pas cru pouvoir l'en séparer sans forcer les analogies (V. DEUXIÈME PARTIE).

La quercite, dans tous les cas, peut servir de type à un groupe de transition au sein duquel les deux grandes séries des composés dits gras, ou aromatiques, viennent se réunir et confondre leurs propriétés (V. GÉNÉRALITÉS).

La bergenite $C^{16}H^{10}O^{10}$ pourrait peut-être se placer, avec la quercite, parmi les alcools aromatiques quintivalents. Malheureusement, ainsi que nous l'avons dit (V. p. 301, deuxième partie), on ne sait rien encore de sa constitution, et toutes ses réactions, sauf peut-être ses propriétés réductrices, qui rappellent de loin celles du pyrogallol et de la phloroglucine, sont analogues à celles des alcools de la série grasse.

Les autres composés phénoliques pentatomiques sont des corps à fonction complexe (acide quinique, etc.).

# CHAPITRE V

## PHÉNOLS HEXATOMIQUES

En admettant comme établie l'existence de phénols d'atomicité supérieure à trois, ce qui n'est rien moins que démontré, nous trouverons seulement à ranger dans le groupe des hexatomiques un corps dont les propriétés ont été d'ailleurs peu étudiées. L'hexaoxydiphényle est le seul à peu près connu, et il comprend deux noyaux benzéniques.

La coccinine $C^{32}H^{12}O^{12}$, dérivée du rouge de carmin, à laquelle on a songé aussi, peut être envisagée comme l'hydroquinon de la ruficoccine, sorte de quinon tétraphénol dérivé aussi du carmin (MM. Liebermann et Dorp). Mais ces vues théoriques auraient besoin d'être appuyées d'expériences nouvelles. Dans tous les cas, c'est un corps à fonction mixte.

Quant au phénose de M. Carius, ses propriétés le rapprochent jusqu'ici du glucose (V. p. 381), ou le placent tout au moins dans le groupe de transition dont il a été question à propos de la quercite et des alcools ou phénols pentatomiques.

## HEXAOXYDIPHÉNYLE

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^{10}O^{12}$
{ Atom. . . . $\begin{array}{l} C^6H^2(OH)^2(OH) \\ \vert \\ C^6H^2(OH)^2(OH) \end{array}$

Syn. : α. *Hexaoxydiphényle.*

La cérulignone (Voy. p. 638) est une sorte de quinon-éther tétratomique qui se rencontre dans le goudron de bois et dans les produits d'oxydation des fractionnements supérieurs de la distillation de la créosote.

Ce corps se comporte comme un quinon, en ce sens que les agents réducteurs fixent facilement $H^2$ pour donner l'hydrocérulignone

$$\underbrace{C^{32}H^{16}O^{12}}_{\text{Cérulignone.}} + H^2 = \underbrace{C^{32}H^{18}O^{12}}_{\text{Hydrocérulignone.}}$$

L'hydrocérulignone est un phénol diatomique en même temps qu'éther tétraméthylique.

D'ailleurs la cérulignone, ou l'hydrocérulignone, traitée par l'acide iodhydrique, à + 170°, en présence du phosphore rouge, donne le phénol hexatomique dérivé du diphényle M. Liebermann.

$$\underbrace{C^{32}H^{18}O^{12}}_{\text{Hydrocérulignone}} + 4(HI) = \underbrace{C^{24}H^{10}O^{12}}_{\text{Hexaoxydiphényle}} + 4(C^2H^5I)$$

Ce phénol hexatomique prend également naissance par la fusion potassique de l'hydrocérulignone, et, quand on chauffe cette dernière avec de la poudre de zinc elle fournit du diphényle, fusible à + 70°.

On a donc regardé ce phénol hexavalent comme dérivé du diphényle ; de là le nom qui lui a été donné.

Cet hexaoxydiphényle a été jusqu'ici peu étudié ; toutefois, en dehors de la composition centésimale et de ses réactions générales, qui sont celles des phénols, on en a obtenu un *éther hexacétique*.

**Propriétés.** — L'hexaoxydiphényle se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par refroidissement.

On explique la formation de la cérulignone dans le goudron par l'oxydation ménagée du diméthylpyrogallol ou du diéthylpyrogallol, deux molécules se combinant avec élimination de $H^4$.

Un isomère de cet hexaoxydiphényle paraît avoir été obteuu par MM. Barth et Goldschmiedt par fusion potassique de l'acide gallique (V. Alcools a fonctions mixtes, p. 776).

Dans ce cas l'hexaoxydiphényle de M. Liebermann prendroit la lettre α, celui de M. Barth et Goldschmiedt deviendrait le β-hexaoxydiphényle.

---

## BIBLIOGRAPHIE.


Baer-Predari. — *Deutsch Chem. Ges.*, t. II, p. 693.
Baeyer. — *Deutsch Chem. Ges.*, t. IV, p. 658 et 664.
Baeyer. — *Deutsch Chem. Ges.*, t. V, p. 1096.
Baeyer. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVII, p. 271 et 457.
Barth et Schreder. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1879, p. 417 et 503.
Benedikt. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXVIII, p. 92.
Benedikt. — *Liebig's Ann. Chem.*, t. CLXXXIX, p. 165.
Benedikt. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1878, p. 1374.
Berzélius. — *Ann. de Ch.*, t. XCIV, p. 303.
Boussingault. — *Comptes rendus*, t. LVII, p. 885.
Braconnot. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVI, p. 206.
Buchka. — *Liebig's, Ann. Chem.*, t. CCIX. p. 261 et suiv.
Calvert. — *Comptes rendus*, t. LVII, p. 873.
Cloez. — *Comptes rendus*. t. LVII, p. 875.
De Luynes. — *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 656.

De Luynes et Esperandieu. — *Comptes rendus*, t. LXI, p. 487.
Etti. — *Monatsh. Chem.*. 1882, p. 637.
A. Girard. — *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 865.
A. Grabowsky. — *Wien. Akad. Berich.*, t. LV, p. 562.
Graebe et Ludwig. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIV, p. 303.
Habermann. — *Deutsch Chem. Ges.*, t. III, p. 486.
Hlasiwetz. — *Wien. Akad. Berich.*, t. XVII, p. 382.
Hlasiwetz. — *Wien. Akad. Berich.*, t. LII, p. 84.
Hlasiwetz. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 96.
Hlasiwetz et Barth. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIV, p. 265, et t. CXXXVIII, p. 61.
Hlasiwetz et Pfaundler. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 351.
Hlasiwetz et Pfaundler. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIX, p. 199.
E. Lautemann. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 299.
Liebig. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CI, p. 47.
Link. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1880, p. 1652.
Malin. — *Wien. Akad. Berich.*, t. LV, p. 364.
Monier. — *Comptes rendus*. t. XLVI, p. 577.
Nachbauer. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 243.
Pelouze. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIV, p. 378.
Personne. — *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 749.
Personne. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XX, p. 531.
F. Reim. — *Deutsch Chem. Ges.*, t. IV. p. 329.
Riche. — *Ann. de Chim. et Phys.* (3), t. LIX, p. 426.
Rochleder. — *Wien. Akad. Berich.*, t. LIV, p. 127.
Rosing. — *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1139.
A. Rosing. — *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 1149.
Scheele. — *Opuscules*, t. II. p. 226, 1786.
H. Schiff. — *Deutsch Chem. Ges.*, t. V, p. 642.
Schönbein. — *Zeitschr. für Ann. Ch.*, t. I, p. 319.
Stein. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXIX, p. 495.
Stenhouse. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLV, p. 1.
H. Struve. — *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXIII, p. 160.
Tiemann et Will. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1881, p. 954.
Von Peechmann. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1880, p. 1654.
Weselsky. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1875, p. 967, et 1876, p. 216.
Weselsky et Benedikt. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1879, p. 226.
Weyl et Goth. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1881, p. 2673.
Wichelhaus. — *Deutsch Chem. Ges.*, t. V, p. 846.

# APPENDICE AUX ALCOOLS

## CHAPITRE I

### GÉNÉRALITÉS

La définition que nous avons donnée des alcools tient compte de leur composition ternaire, c'est-à-dire formée de carbone, hydrogène et oxygène, et telle est en effet l'une des caractéristiques générales de cette classe de corps.

Pourtant, sans parler des *alcools-alcalis* ou des alcools *amides*, composés *quaternaires* dont on dira un mot dans les alcools à fonction mixte, il existe d'autres corps, ternaires ou quaternaires, qui ne satisfont pas à ce côté de la définition précitée, et ne sont pas moins des alcools.

Ici, en effet, pas plus qu'ailleurs, du reste, il ne convient de viser à l'absolu.

La notion fonctionnelle seule est fondamentale, et rien ne prouve qu'elle reste exclusivement attachée à la composition dont il s'agit, laquelle représente seulement le cas général.

On sait, en premier lieu, que cette composition ternaire n'est pas réservée exclusivement à la fonction alcool.

Il y a plus, *à priori*, et sans sortir des combinaisons ternaires, on doit s'attendre à rencontrer, par simple modification substitutive, la fonction alcool dans des corps où les éléments constitutifs se remplacent les uns les autres, dans les proportions les plus variables, à la seule condition que cette substitution se passe entre éléments équivalents, la structure fonctionnelle demeurant intacte.

Ce point de vue est le plus général de ceux auxquels il est possible de se placer.

Non seulement les éléments haloïdes peuvent se substituer à l'hydrogène, ou les uns aux autres, et le cas est extrêmement fréquent dans les composés aromatiques, mais aussi l'oxygène lui-même doit pouvoir être remplacé par les corps qui fonctionnent comme lui, à la seule condition qu'ils tiennent la même place dans l'édifice moléculaire doué de la fonction alcool.

Nous n'aurons qu'à rappeler les faits nombreux déjà connus et décrits, comme l'existence des mercaptans et de tant d'autres composés sulfurés qui peuvent être regardés comme des alcools dans lesquels le soufre remplace l'oxygène.

Les phénols eux aussi comptent des représentants appartenant à cette catégorie.

Le thiothymol (V. p. 558),

Le thiocarvol (V. p. 560),

La thiorésorcine (V. p. 597),

Le dérivé sulfuré du pyrogallol, etc.,

sont dans ce cas, et l'on sait que le préfixe *thio* est réservé à un grand nombre de composés, de fonction variable, dans lesquels le soufre tient la place de l'oxygène.

La théorie des substitutions, introduite dans la science par Dumas, nous a déjà fourni un nombre considérable de dérivés des alcools dans lesquels l'hydrogène ou l'oxygène sont remplacés par des éléments équivalents.

Pour les corps haloïdes, c'est par centaines que l'on pourrait citer les composés à fonction phénolique provenant d'une substitution de ce genre.

Tantôt, sans altérer la fonction elle-même, nous avons vu les haloïdes se substituer à l'hydrogène molécule à molécule, et donner ainsi naissance à un très grand nombre d'alcools, et surtout de phénols, dont les dérivés *nitrosés*, *nitrés*, *amidés*, etc. sont eux-mêmes phénols, au même titre, à peu de chose près, que leurs générateurs.

D'autre part, la substitution des acides aux éléments de l'eau dans les alcools est, comme on sait, le point de départ de la formation des éthers, dont on a pu envisager la diversité presque indéfinie.

Si vastes que soient les conséquences de ces deux données, le sujet pourtant n'est pas épuisé encore.

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que la substitution à l'hydrogène ou à l'eau qui sont contenus dans les alcools.

Déjà cette dernière substitution, en nous donnant des éthers sulfurés, nous a placés sur un terrain de transition.

Certains éthers sulfurés, en effet, peuvent être regardés comme des *alcools sulfurés*, dans lesquels l'oxygène est remplacé par le soufre.

Ce que l'on sait d'autre part sur les analogies fonctionnelles qui existent entre ces deux corps rend vraisemblable, *à priori*, l'existence d'une catégorie d'alcools sulfurés, séléniés, tellurés, etc., dans lesquels l'oxygène est purement et simplement remplacé par les éléments ci-dessus.

A côté des alcools sulfurés, et parmi les termes les plus simples, il convient sans doute de placer le composé

$$C^{12}H^6S^2,$$

obtenu par MM. Friedel et Crafts, en faisant agir le soufre sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Ce corps représenterait un phénol sulfuré, et l'on sait d'ailleurs, que dans des conditions analogues, la benzine fixe l'oxygène pour donner du phénol, en présence du chlorure d'aluminium.

Enfin, ces composés sulfurés peuvent l'être d'une manière mixte, c'est-à-dire que la fonction alcoolique peut dépendre à la fois, sur un même corps, et du soufre et de l'oxygène qui s'y trouvent simultanément.

C'est ce que va faire comprendre un seul exemple, que nous emprunterons au groupe croconique.

M. Loerch a décrit, entre autres dérivés de ce groupe, un acide hydrococronique, en même temps dialcool :

$$C^{10}H^4O^{10} \text{ ou } C^{10}O^6(H^2O^2)^2,$$

En notation atomique $ƟC^5H^2Ɵ^3(ƟH)^2$.

A cet acide se rattache comme dérivé l'acide *hydrothiocroconique*, dont la formule est :

$$C^{10}H^4O^8S^2 \text{ ou } C^{10}O^6(H^2O^2)(H^2S^2).$$

En notation atomique : $ƟC^5H^6Ɵ^3(ƟH)(SH)$.

Il est facile de voir, à l'inspection de ces formules, que des deux fonctions alcooliques, une seule est intéressée par la présence du soufre, la seconde gardant la composition et la représentation habituelles.

Et l'on pourrait diversifier à l'infini ces exemples de substitution portant sur l'hydrogène ou sur l'oxygène des alcools uni ou multivalents.

Il nous paraît plus intéressant d'arriver à un autre ordre de considérations.

La substitution, en effet, doit pousser plus loin encore et s'attaquer au carbone lui-même.

L'élément carbone doit pouvoir se remplacer par un élément équivalent ; et à cet égard, il est naturel de penser au silicium, car le choix n'est pas grand parmi les éléments susceptibles de remplacer le carbone.

C'est avec le silicium, en effet, qu'ont été tentés les premiers travaux dans cette direction. Ils sont dus à M. Friedel et à ses collaborateurs, MM. Crafts, Ladenburg.

Car on ne peut guère attribuer de signification dans ce sens aux expériences de M. Vöhler sur la *silicone* ou *chryséone*, composé d'ailleurs mal défini, et remarquable surtout par sa sensibilité à l'action de la lumière.

On se rappelle avec quelle faveur furent accueillis, il y a quinze ans à peu près, les travaux de M. Friedel sur les *composés organiques du silicium*.

S'écartant du type des *radicaux métalliques*, par lesquels les chimistes se sont habitués à voir s'ouvrir de plain-pied une communication entre la chimie minérale et la chimie organique, et de celui des éthers à oxacides minéraux, les composés étudiés par M. Friedel, dans lesquels le silicium tient la place du carbone, embrassent les fonctions les plus diverses de la chimie organique, carbures, alcools, éthers, acides, etc.

Une chimie nouvelle, celle du silicium, semblait devoir à bref délai se constituer à côté de la chimie du carbone.

La notion théorique et les expériences qu'elle fait concevoir restent toujours entières. Toutefois, depuis les publications de M. Friedel, la question a fait peu de progrès.

Nous devons tout au moins mentionner ici, parmi ces travaux remarquables, ceux qui se rapportent à la fonction alcool.

Bien entendu, nous employons la nomenclature de M. Friedel qui, tout naturellement aussi, nous sert de guide dans le court résumé qui va suivre.

# CHAPITRE II

## DÉRIVÉS ALCOOLIQUES OU ÉTHÉRÉS DU SILICIUM

Étant donné que certains carbures, hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$, hydrure d'octylène $C^{16}H^{18}$, hydrure de nonylène $C^{18}H^{20}$, etc., sont représentés dans la notation atomique par les formules suivantes :

$Ȼ(ȻH^3)^4 = Ȼ^5H^{12}$. Hydrure de pentyle (ou d'amyle) ;

$Ȼ(Ȼ^2H^5)^4 = Ȼ^9H^{20}$. Hydrure de nonyle (ou de nonylène) ;

$Ȼ \left\{ \begin{array}{l} Ȼ(^2H^5)^3 \\ Ȼ(H^3) \end{array} \right. = Ȼ^8H^{18}$. Hydrure d'octyle (ou d'octylène), etc.,

ce qui en fait des dérivés tétrasubstitués du formène ou méthane ; on peut leur comparer les dérivés suivants du silicium.

$S̶iȻ(H^3)^4$, qui devient l'*hydrure de silico-pentyle.*

$S̶i(Ȼ^2H^5)^4$, qui devient l'*hydrure de silico-nonyle.*

Et ainsi de suite, le silicium S̶i remplaçant le carbone Ȼ (Notation équivalentaire : $Si^2$ et $C^2$).

Dans ces conditions, prenons comme point de départ le second carbure, hydrure de silicononyle, et comparons ses dérivés à ceux de l'hydrure de nonylène.

Nous aurons les deux séries suivantes, pour lesquelles nous pouvons reprendre la notation équivalentaire, du moment qu'il ne s'agit plus de formules de constitution

| | | |
|---|---|---|
| $C^{18}H^{20}$ | $C^{18}H^{19}Cl$ | $C^{18}H^{18}(H^2O^2)$ |
| Hydrure de nonyle | Éther chlorhydrique | Alcool nonylique |
| $\left. \begin{array}{l} C^{16} \\ Si^2 \end{array} \right\} H^{20}$ | $\left. \begin{array}{l} C^{16} \\ Si^2 \end{array} \right\} H^{19}Cl$ | $\left. \begin{array}{l} C^{16} \\ Si^2 \end{array} \right\} H^{18}(H^2O^2)$ |
| Hydrure de silico-nonyle | Chlorure de silico-nonyle | Alcool silico-nonylique (Hydrate de silico-nonyle) |

On voit nettement la filiation qui conduit à la classe des *alcools siliciques*, le carbone étant remplacé, au moins en partie, par le silicium. Car nous ne nous occuperons pas ici des composés dans lesquels le silicium existe à un titre différent,

comme des éthers de l'acide silicique, par exemple, dont il a été question, du reste, à propos de leurs alcools respectifs.

Nous dirons toutefois un mot, pour mémoire, des anhydrides mixtes de l'acide silicique, éthers d'acide dans lesquels le silicium paraît jouer, en partie encore, le même rôle que le carbone.

L'*anhydride mixte silico-acétique* $C^{16}Si^2H^{12}O^{16}$ est un spécimen des composés de ce genre.

§ I

## ALCOOL SILICO-NONYLIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{16}Si^2H^{20}O^2$
Atom. . . . $Si(C^2H^5)^3.C^2H^4.OH$.

Syn. : *Hydrate de silico-nonyle.*

Le point de départ est l'hydrure de silico-nonyle obtenu en traitant le zinc-éthyle par le chlorure de silicium en excès (MM. Friedel et Crafts).

Cet hydrure de silico-nonyle est attaqué, à froid, par le chlore en donnant naissance à différents dérivés chlorosubstitués, parmi lesquels se rencontre le dérivé monochloré $C^{16}Si^2H^{19}Cl$, ou *chlorure de siliconony le* (MM. Friedel et Crafts).

Avant de ranger ce corps parmi les éthers, il importait d'arriver à l'alcool correspondant, et c'est à quoi les auteurs ci-dessus nommés sont parvenus de la manière suivante :

Le dérivé monochloré de l'hydrure de silico-nonyle a été chauffé à + 180°, avec de l'acétate de potassium dissous dans l'alcool ; il s'est fait un départ de chlorure de potassium. A l'ouverture des tubes, on traite le produit par l'eau, et l'huile qui surnage étant séparée, on lui ajoute deux ou trois fois son volume d'acide sulfurique concentré qui dissout l'éther acétique. Il ne reste plus qu'à précipiter par une quantité d'eau suffisante pour éviter l'échauffement.

Le liquide huileux qui surnage est l'*éther acétique* de l'alcool silico-nonylique.

On le purifie par une rectification faite avec soin, en recueillant ce qui passe vers + 212°.

Cet éther ne se laisse pas saponifier par la potasse aqueuse, mais bien par la potasse alcoolique, et il suffit alors d'ajouter de l'eau à la liqueur alcoolique pour séparer l'alcool silico-nonylique.

**Propriétés.** — C'est un liquide huileux, d'une odeur camphrée, dont le point d'ébullition est voisin de + 190°.

Il dissout le sodium avec dégagement d'hydrogène et formation d'une matière gélatineuse, que l'eau décompose en régénérant l'alcool primitif.

**Éthers.** — Nous avons indiqué plus haut la formation des

*Éther chlorhydrique* $C^{16}Si^2H^{18}(HCl)$,

*Éther acétique* $C^{16}Si^2H^{18}(C^4H^4O^4)$,

qui caractérisent la fonction de cet alcool.

On voit, en somme, que la fonction alcoolique appartient, dans ce composé, à une molécule carbinol, à laquelle s'annexe un silico-carbure d'hydrogène.

Dans cet ordre d'idées, ces composés peuvent être rapprochés de l'alcool benzylique et des alcools aromatiques.

§ II

## ALCOOL SILICOHEPTYLIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{12}Si^2H^{16}O^2$.
Atom. . . . Si(C²H⁵)³.OH.

Syn. : *Triéthylsilicol.* — *Hydrate de silico-heptyle.*

On prend pour point de départ l'éther silicique normal de l'alcool ordinaire, que l'on chauffe avec du zinc-éthyle et du sodium. Dans ces conditions, trois des quatre molécules alcooliques de l'éther sont remplacées par de l'hydrure d'éthylène, et il en résulte un éther mixte éthylique de l'alcool silicoheptylique, qui permet de préparer tous les produits du groupe, y compris l'alcool lui-même. L'équation suivante traduit la formation dont il s'agit :

$$\underbrace{C^{16}Si^2H^{20}O^8}_{\text{Éther silicique tétraéthylique}} + 3(C^4H^6) - 3(C^4H^6O^2) = \underbrace{C^{12}Si^2H^{14}(C^4H^6O^2)}_{\text{Éther mixte éthylsilicoheptylique}}$$

Cet éther mixte est un liquide incolore qui bout à + 153°.

Chauffé avec du chlorure acétique, il se transforme en éther chlorhydrique de l'alcool silicoheptylique $C^{12}Si^2H^{15}Cl$, et en éther acétique de l'alcool ordinaire.

On isole l'éther chlorhydrique, qui est un liquide bouillant vers 144°, que l'eau ne décompose que difficilement.

Cet éther chlorhydrique, saponifié par l'ammoniaque aqueuse, fournit l'alcool silicoheptylique ou triéthylsilicol.

MM. Friedel et Crafts lui assignent comme formule atomique

$$Si(C^2H^5)^3.OH.$$

On peut encore l'obtenir au moyen de l'éther acétique silicoheptylique provenant de l'action de l'anhydride acétique sur l'éther mixte éthylsilicoheptylique préparé tout d'abord.

**Propriétés.** — L'alcool silicoheptylique est un liquide visqueux, incolore, dont l'odeur est fortement camphrée.

Densité à 0° : 0,8709.

Point d'ébullition : + 154°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — Le sodium se dissout dans une solution éthérée d'alcool silicoheptylique, avec dégagement d'hydrogène. Il se sépare une masse blanche d'alcoolate ou *triéthylsilicolate de sodium*, composé susceptible de cristalliser, et qui, sous l'influence de l'eau, régénère l'alcool qui lui a donné naissance.

L'acide sulfurique paraît former un acide sulfoconjugué, ou éther sulfurique acide.

**Éthers.** — On a vu déjà la formation de trois éthers :

*Éther chlorhydrique* $C^{12}Si^2H^{14}(HCl)$ ;

*Éther acétique* $C^{12}Si^2H^{14}(C^4H^4O^4)$ ;

*Éther éthylique mixte* $C^{12}Si^2H^{14}(C^4H^6O^2)$.

Il existe un autre éther mixte, très stable, qui prend naissance dans un grand nombre de circonstances, c'est l'éther mixte de l'alcool silicoheptylique lui-même.

Il est désigné par M. Friedel sous le nom d'*oxyde de silicoheptyle*,

$$C^{12}Si^2H^{14}(C^{12}Si^2H^{16}O^2).$$

Entre autres modes de préparation de cet éther, on peut citer celui qui consiste à traiter l'alcool silicoheptylique par l'acide phosphorique anhydre, ou par l'acide sulfurique, formation qui s'appelle la préparation classique de l'éther ordinaire.

C'est un liquide huileux, bouillant à + 235°.

Il se dissout dans l'acide sulfurique, et l'eau le précipite inaltéré de cette solution.

---

On connaît encore plusieurs dérivés siliciés contenant de l'oxygène, qui peuvent être considérés comme des éthers mixtes d'alcools, du même genre que ceux dont il vient d'être question, mais qui n'ont pas été isolés.

Tels sont les composés décrits par MM. Friedel et Crafts, sous les noms d'*oxyde de silicopentyle*, *silicium-diéthyle*, *silicium-dioxéthyle*, etc.

## § III

## DÉRIVÉS POLYATOMIQUES

Bien qu'on n'ait pas non plus isolé jusqu'ici d'alcool plurivalent dont l'édifice moléculaire comprenne le silicium comme remplaçant du carbone, il convient de

mentionner ici l'existence d'une catégorie de corps qui peuvent être considérés comme des dérivés des alcools triatomiques.

L'**éther silicopropionique tribasique** $C^{16}Si^{2}H^{20}O^{6}$ de MM. Friedel et Ladenburg, qui dérive de l'acide silicopropionique $C^{4}Si^{2}H^{6}O^{4}$, peut s'envisager comme la triéthyline d'une glycérine silicique.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{4}\\ Si^{2}\end{matrix}\right\} H^{2}(C^{4}H^{6}O^{2})^{3}}_{\text{Triéthyline silicique}} \quad \text{correspondant à} \quad \underbrace{C^{6}H^{2}(C^{4}H^{6}O^{2})^{3}}_{\text{Triéthyline ordinaire}}$$

Dans ce cas, le composé peut être rattaché à un *silico-allyle* hypothétique $(C^{4}Si^{2}H^{5})'''$ correspondant à l'allyle $(C^{6}H^{5})'''$ du groupe allylique.

Dans les mêmes conditions, l'éther *silicobenzoïque tribasique d'éthyle*, qui diffère du précédent en ce que $(Si^{2}C^{12}H^{5})'''$ remplace $(Si^{2}C^{2}H^{5})'''$, peut être regardé comme une triéthyline d'une **glycérine silico-aromatique**.

L'*acide silico-tolylique*, à son tour, formerait le pivot d'un groupe analogue. Mais, dans l'état actuel de la question, il n'est guère permis d'insister.

# CHAPITRE III

## LA FONCTION ALCOOL EN CHIMIE MINÉRALE

La fonction alcool est-elle réservée exclusivement aux composés organiques ?

Il est bien difficile de trancher, quant à présent, cette question.

Il est hors de doute que, découverte et caractérisée sur ce terrain, elle y acquiert un développement et une variété des plus remarquables.

Mais en l'envisageant dans son essence, c'est moins une question de nature d'éléments que de structure moléculaire.

Or, rien *à priori* ne s'oppose absolument à ce que les éléments minéraux se prêtent, eux aussi, à la construction d'édifices moléculaires présentant la structure nécessaire pour encadrer les éléments de l'eau, en leur conservant la fonction alcoolique.

Et d'abord nous citerons l'acide carbonique, composé minéral en somme, et qui n'en est pas moins le premier terme des acides-alcools, $C^{2n}H^{2n}O^{6}$. Mais ici, nous sommes en présence du carbone, et l'on peut revendiquer l'acide carbonique comme faisant partie de la chimie organique.

L'acide phosphorique, alors, nous servira de type pour les acides minéraux qui conservent probablement une fonction alcoolique.

Les travaux de MM. Berthelot et Louguinine ont en effet démontré que, dans la formation d'un phosphate tribasique, quand on suit pas à pas le dégagement thermique produit par l'addition de l'alcali, on constate que « les trois équivalents de base successivement unis avec l'acide phosphorique, le sont à des titres différents, le premier étant comparable à la base des azotates ou des chlorures alcalins ; le deuxième à celle des carbonates et des borates ; le troisième enfin à la base des alcoolates alcalins. » (M. Berthelot, *Mécanique chimique*.)

En somme, l'acide phosphorique paraît se comporter comme un *acide monobasique à fonction mixte*.

Et l'une au moins de ces trois fonctions se rapproche de la fonction alcoolique, bien qu'on ne puisse pas encore conclure absolument à l'identité, eu égard aux différences profondes qui découlent et de l'absence de l'élément carbone, et de la présence du phosphore, qui doit amener avec lui un ensemble spécial d'allures chimiques et de réactions.

En tout cas, la thermochimie offre, comme on voit, sur ces questions intéressante des horizons et des aperçus nouveaux.

Ce n'est pas tout. Il faut évidemment placer non loin de l'acide phosphorique les acides antimonique et arsénique, qui en sont inséparables.

L'acide borique, et beaucoup d'autres encore, peut-être moins bien connus, pourraient rentrer dans cette catégorie.

L'acide silicique, et certains de ses hydrates, doivent aussi être rapprochés à ce point de vue de l'acide carbonique hydraté $C^2H^2O^6$. Et l'on vient de voir que déjà le silicium remplace, au moins en partie, le carbone dans les alcools.

Enfin certains oxydes métalliques doivent encore être cités à ce propos, et en première ligne les sesquioxydes, dont les affinités peu énergiques, les réactions lentes, les polymérisations, les combinaisons réciproques, si comparables aux éthers, offriraient un nombre considérable de points de comparaison à faire valoir et qui militent en faveur de l'opinion dont nous parlons.

Mais nous craindrions, en développant ce sujet, de nous engager sur un terrain peu solide, et jusqu'à nouvel ordre, ce sont des considérations qu'il convient d'esquisser seulement, plutôt que de les pousser à fond. Le lecteur suppléera de reste.

---

## BIBLIOGRAPHIE

Berthelot et Louguinine. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. VIII, p. 23.
Berthelot. — *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 272.
Friedel et Crafts. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. IX, p. 32 et t. XIX.
Friedel et Ladenburg. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXVII, p. 428.
Friedel et Ladenburg. — *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1083.
Friedel et Ladenburg. — *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 816.

# QUATRIÈME PARTIE

## ALCOOLS A FONCTION MIXTE

### CLASSIFICATION

Si la chimie organique avait atteint dès à présent le vaste développement vers lequel nous la voyons marcher à grands pas, cette quatrième partie serait de beaucoup la plus importante dans l'étude des alcools.

Tout au moins elle comprend un ensemble de corps d'importance capitale, tant au point de vue théorique qu'à celui des applications.

Il est vrai qu'il y a lieu de penser, si nos connaissances avaient atteint le degré de précision suffisant, qu'il serait possible de faire rentrer le plus grand nombre des alcools à fonction mixte parmi les dérivés d'alcools connus ou inconnus à l'heure actuelle, à la suite desquels leurs relations expérimentales leur assigneraient une place.

Bien des composés peuvent être ainsi rattachés déjà aux alcools précédemment étudiés, et nous n'aurons garde d'y manquer; mais il en reste d'autres, et en grand nombre, pour lesquels nous devons, quant à présent, procéder d'une manière moins générale et rigoureuse, et c'est à eux que cette quatrième partie est spécialement consacrée.

Réduit et délimité de cette manière, le terrain à parcourir ne demeure pas moins encore extrêmement considérable, attendu que l'étude des alcools à fonctions mixtes s'étend pour ainsi dire à la chimie organique tout entière.

Il n'est en effet qu'un petit nombre de corps qu'on ne puisse rattacher à l'un des phénols ou alcools. Et de nos jours, la majeure partie des composés dont on déchiffre la constitution viennent se relier aux alcools d'une manière plus ou moins directe.

Un sujet aussi vaste réclame donc impérieusement une classification méthodique.

Nous procéderons naturellement par fonctions, à mesure que sur la fonction alcoolique unique ou multiple on voit se superposer les fonctions phénol, éther, aldéhyde, acide, amine, amide, etc., en commençant par les composés dont la fonction est double, puis multiple, et renvoyant à la fin les corps pour lesquels

la fonction alcoolique, quelle qu'elle soit en elle-même, s'accompagne d'autres fonctions de nature encore mal déterminée.

Nous aurons de la sorte :

LIVRE I. ALCOOLS-PHÉNOLS.
LIVRE II. ALCOOLS-ÉTHERS.
LIVRE III. ALCOOLS-ALDÉHYDES.
LIVRE IV. ALCOOLS-ACIDES.
LIVRE V. ALCOOLS-AMIDES (OU AMINES).
LIVRE VI. ALCOOLS A FONCTION MULTIPLE.
LIVRE VII. ALCOOLS A FONCTION MIXTE INDÉTERMINÉE.

Dans chaque livre, la subdivision s'établira naturellement par chapitres, suivant le nombre des valeurs alcooliques ou phénoliques des différents composés.

Et de nombreux renvois indiqueront les relations qui existent entre les corps d'un même groupe, mais de fonction différente. Car il est évidemment un certain nombre de corps, rencontrés à l'état naturel, que l'on peut envisager comme des dérivés de composés déjà connus et décrits ailleurs.

Nous citerons par exemple les mieux connus des glucosides naturels, que l'on considère comme des dérivés des glucoses, et qui se placent naturellement à côté de ceux-ci. Nous pouvons aussi nommer, parmi les composés artificiels à fonction mixte, les phtaléines, phtalines, phtalidines, etc.

On aura donc ainsi les points de contact par lesquels les alcools confinent aux diveres régions fonctionnelles de la chimie organique.

Mais il s'agit, en somme, d'un tableau, d'un cadre de la question, plutôt que d'un traité proprement dit.

Aussi procéderons-nous surtout par énumération plutôt que par descriptions.

Ces dernières, encore fort abrégées, seront réservées à quelques corps pris comme types, en laissant de côté ceux qu'une habitude déjà ancienne a rangés dans une catégorie différente, et choisissant de préférence ceux dans lesquels la fonction alcoolique est multiple et prédominante.

Dans cet ordre d'idées, les *alcools-phénols* se présentent tout naturellement en première ligne.

Les *alcools-éthers* viennent ensuite.

L'embarras ne commence qu'au moment où une fonction nettement distincte de la fonction alcoolique se superpose à celle-ci. Et, bien entendu, nous comptons désormais la fonction phénol comme une variété d'alcool.

Prenons les *alcools-aldéhydes*.

Bien que l'aldol ou l'aldéhyde salicylique puissent indifféremment être rangés parmi les alcools ou les aldéhydes, l'usage a prononcé sur ce point, et nous nous contenterons de les citer avec un renvoi. Mais quand il se rencontre deux fonctions alcooliques ou davantage, les composés seront envisagés à part d'une manière plus

ou moins développée, selon leur degré d'importance, mais en insistant seulement sur ce qui intéresse la fonction alcoolique.

C'est ainsi, par exemple, que pour certains quinons-phénols, dans lesquels la fonction phénol (?) va s'accumulant, la fonction quinon-acétone demeurant invariable, nous nous occuperons de préférence des dioxyanthraquinons (quinons-diphénols) des trioxyanthraquinons (quinons-triphénols), et ainsi de suite.

Ces oxyanthraquinons sont importants surtout comme termes de passage entre les phénols et les alcools.

Pour les acides, nous laisserons de côté les acides très nombreux habituellement désignés par le préfixe *oxy*. Ces acides appartiennent tous, et presque à titre égal, à la fonction acide et à la fonction alcool :

Acides lactiques par exemple ;
Acide salicylique ;
Acides oxybenzoïques, oxytoluiques, etc. ;
Acides coumariques, etc.

De même l'acide tartrique, dans lequel l'importance de la fonction alcoolique paraît pourtant comparable à celle de la fonction acide, et à plus forte raison l'acide citrique, où se rencontrent trois fonctions acides contre une fonction alcoolique. Tous ces corps seront renvoyés aux ACIDES.

Nous porterons de préférence notre attention sur les composés dans lesquels la fonction alcool est polyatomique. Exemples :

Acide glycérique, monobasique et bialcoolique ;
Acide protocatéchique, monobasique et diphénolique :
Acide érythroglucique, trialcoolique ;
Acide gallique, triphénolique ;
Acide saccharique } tétralcoolique ;
Acide mucique. }
Acide quinique, tétraphénolique ;
Acides mannitique, gluconique, pentalcooliques, etc.

Ce qui se rapporte à la fonction acide devant être traité ailleurs, nous n'entrerons pas, même pour les alcools-acides, dont nous parlerons, dans de grands développements à ce sujet, qui recevra ailleurs son complément.

D'autre part, la fonction alcoolique primaire, secondaire, tertiaire de ces composés de nature complexe est ordinairement plus ou moins obscure à démêler. Les expériences font défaut, soit comme nombre, soit comme précision, et la plupart des notions demeurent actuellement fort incertaines.

Si nous avions les données suffisantes à cet égard, il y aurait évidemment à discuter, pour chaque corps à fonction complexe, la nature et le nombre des fonctions alcooliques dont il est pourvu. C'est ce qui ferait l'intérêt de ce genre d'étude.

Mais pour cela il faudrait connaître en détail non seulement les réactions et les propriétés, mais aussi la constitution probable de chaque corps, et, comme nous

venons de le dire, c'est chose prématurée d'essayer d'une manière suivie la distinction des isomères de ce genre.

Nous donnerons le plus souvent possible les formules rationnelles atomiques proposées pour représenter les plus importants des composés que nous aurons à passer en revue, et c'est ainsi que nous nous dispenserons d'entamer pour chacun d'eux une discussion qui serait, dans la majeure partie des cas, dépourvue de conclusion faute de point de départ solidement établi.

Comme principe de classification dans chaque groupe, la fonction alcoolique proprement dite sera mise en avant autant que possible, la fonction phénolique, distincte ou indécise, venant après.

# LIVRE I

## ALCOOLS-PHÉNOLS

Étant donné le principe de la superposition des fonctions, les alcools-phénols (alphénols de M. Grimaux) sont la continuation en quelque sorte nécessaire et naturelle des alcools et des phénols.

Au point de vue théorique non plus, on ne voit aucune hésitation possible dans la classification de ces corps. D'une part, monoalcools, dialcools, trialcools, etc., et de l'autres monophénols, diphénols, triphénols, et ainsi de suite. A cet égard ils confinent un peu aux alcools aromatiques.

La seule difficulté consiste dans la distinction de la fonction alcool et de la fonction phénol pour les composés multivalents.

Combien d'atomicités correspondent à la fonction alcool ordinaire, et confinent à la fonction phénolique ?

Pour les cas simples, comme la saligénine, rien de plus facile, mais nous avons vu dans les généralités qu'il est parfois très délicat de se prononcer à cet égard. Nous renvoyons sur ce sujet à ce que nous avons dit à propos de l'acide quinique et de la quercite.

Ce qu'il ne faut pas perdre de vue, c'est que les alcools-phénols présentent nécessairement leurs fonctions séparées sur des carbures distincts. Une fonction carbinolique, en effet, ne saurait se rencontrer sur un carbure acétylénique, que l'acétylène fasse partie d'un noyau benzine (phénols) ou qu'il se trouve plus ou moins en dehors (comme cela paraît être dans les naphtylols).

On trouve à cet endroit, par conséquent. un point de contact avec les polyalcools, rangés jusqu'à nouvel ordre dans la classe des alcools aromatiques, et pour lesquels nous avons vu que les fonctions carbinoliques se rencontrent parfois sur des hydrocarbures forméniques distincts (V. Généralités).

# CHAPITRE I

## SALIGÉNINE

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^8O^4$ ou $C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Atom. . . . $C^7H^8O^2$ ou $C^6H^4OH—CH^2.OH$.

C'est Piria qui a découvert la saligénine en étudiant le dédoublement de la salicine (V. Glucosides). Il a en même temps établi ses relations avec les composés salicyliques. On sait en particulier que, par oxydation, la saligénine donne naissance à l'aldéhyde salicylique $C^{14}H^6O^6$. On est parti de là pour donner assez improprement à la saligénine le nom d'*alcool orthoxybenzylique*. En tout cas, la formation de la saligénine au moyen de l'acide et de l'aldéhyde salicylique constitue une synthèse totale, puisque l'acide salicylique lui-même s'obtient par synthèse dans la réaction de l'acide carbonique sur le phénol sodé (M. Kolbe) (V. p. 492).

Il est en outre probable que cette méthode pourra se généraliser et, qu'en l'étendant aux autres phénols, on parviendra à former une classe de corps analogues par leur fonction avec la saligénine,

On sait déjà que plusieurs groupes d'acides analogues aux acides oxybenzoïques, acides oxytoluiques, etc., ont été récemment préparés et pourront servir de point de départ pour des essais dirigés dans ce sens.

**Préparation.** — Elle est basée sur le dédoublement de la salicine en présence de l'émulsine, ou *synaptase* (Piria); on se procure facilement l'émulsine en délayant dans l'eau le tourteau d'amandes douces, filtrant et précipitant par l'alcool.

Pour 50 grammes de salicine en dissolution dans 200 grammes d'eau environ, on ajoute à peu près 3 grammes d'émulsine, et l'on fait digérer le tout pendant douze heures, à la température de 40°. On filtre alors, et l'on agite la liqueur avec l'éther, qui s'empare de la saligénine et l'abandonne par évaporation. Il peut arriver que le filtre sur lequel on a versé la liqueur retienne des cristaux de saligénine, on les sépare, on les dissout dans l'éther, et la saligénine impure est recristallisée dans l'eau chaude ou dans la benzine.

**Propriétés.** — La saligénine se présente en cristaux tabulaires ou aiguilles d'apparence rhomboïdale et d'un éclat nacré.

Elle fond à + 82° et se sublime aux environs de + 100°.

Elle se dissout dans 15 parties d'eau à la température ordinaire, et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

**Réactions.** — La chaleur, vers 150°, transforme la saligénine en un polymère résineux, la salirétine, dont il sera question plus loin.

La solution aqueuse de la saligénine est colorée en bleu foncé par le perchlorure de fer, et en rouge par l'acide sulfurique concentré.

L'ébullition avec la potasse caustique donne de la *salirétine;* avec la potasse caustique en fusion, on obtient de l'acide salicylique.

Les agents oxydants, acide nitrique, acide chromique, etc., donnent successivement de l'aldéhyde salicylique, puis de l'acide salicylique (Piria).

La réaction inverse s'effectue au moyen de l'amalgame de sodium et ramène à la saligénine (MM. Beilstein et Reinecke).

**Dérivés.** — La solution éthérée de saligénine dissout le sodium avec formation d'un produit sodé, en poudre grisâtre, qui paraît dériver de la salirétine (MM. Beilstein et Seelheim). — Ce composé alcalin, traité par les chlorures acides, ou par l'éther iodhydrique, ne fournit pas d'éthers nettement caractérisés. Le mieux, pour obtenir les éthers qui se préparent difficilement, est de chauffer au bain-marie avec les acides organiques (M. Berthelot).

L'action des acides, surtout celle des acides minéraux concentrés, change la saligénine en salirétine, qu'on peut envisager comme un *polysaligénide.*

C'est, en somme, un anhydride formé aux dépens de plusieurs molécules de saligénine, avec élimination d'eau, Piria la représentait par la formule :

$$C^{14}H^{6}O^{2},$$

mais il est préférable d'adopter :

$$(C^{14}H^{6}O^{2})^{n},$$

qui indique la pluralité des molécules de saligénine intéressées dans la réaction.

C'est un corps amorphe, insoluble et fixe.

M. Schutzenberger a décrit un dérivé acétique, et un dérivé glucosique de la salirétine, obtenus en faisant agir la glucose acétique sur la salirétine sodée.

On peut enfin préparer les dérivés chlorés ou bromés de la saligénine en soumettant, comme l'a fait Piria, les salicines chlorées, ou la bromosalicine, à l'action de la synaptase.

La *chlorosaligénine,* $C^{14}H^{7}ClO^{4}$, cristallise en tables rhomboïdales incolores.

Ingérée dans l'économie, la saligénine passe à l'état d'acide salicylurique $C^{18}H^{9}AzO^{21}$ (M. Nencki).

---

Dans cette même classe des monoalcools-monophénols on pourrait faire figurer un certain nombre de corps moins bien connus dont la fonction paraît semblable.

Tel est l'**alcool parathymotique** (?) de M. Kobek, dont la formule atomique serait :

$$\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{(1)}\text{OH}_{(3)}\text{C}^3\text{H}^7_{(4)}\text{CH}^2\text{OH}_{(6)}.$$

Voyez Généralités sur les phénols.

# CHAPITRE II

## § I

## PHTALOL

Formules { Équiv.
Atom. $C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH(C^6H^4.OH)^2 \\ CH^2.OH. \end{matrix}$

Ce composé curieux, type d'une série nouvelle d'alcools à fonction mixte (V. GÉNÉRALITÉS), s'obtient en traitant une solution acétique de phtaline du phénol, par l'amalgame de sodium jusqu'à disparition de fluorescence (M. Baeyer). On étend avec de l'eau chaude puis on laisse refroidir.

**Propriétés.** — Le phtalol se dépose en cristaux prismatiques, fusibles à + 190°. Il peut être distillé.

Peu soluble dans l'eau chaude, dans le chloroforme et dans la benzine, ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone.

**Réactions.** — L'acide sulfurique le colore en rouge.

Le prussiate rouge, en solution alcaline, le transforme en phtaléine.

**Dérivés.** — L'*éther triacétique* est en masse vitreuse, fusible à + 40°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

## § II

## GALLOL

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{16}O^{14}$
Atom . . . . $C^{20}H^{16}O^{7}$.

On a indiqué les origines de ce composé à propos de la galléine du pyrogallol

(V. p. 641). Nous rappelons ici qu'il est considéré comme un corps multivalent, alcool-phénol pentatomique, et en outre phtaléine (M. Buchka).

Il doit donc se rapprocher, parmi les alcools à fonction mixte, du phtalol dont il vient d'être question.

---

## § III

On peut également ranger dans cette catégorie les composés suivants, encore peu étudiés, qui paraissent fonctionner comme alcools secondaires en même temps que diphénols.

## DIOXYPHÉNYLCARBINOLS

$C^{26}H^{12}O^{6}$

Ils ont été découverts par M. Michaël en traitant le salicylphénol $C^{26}H^{12}O^{6}$ par l'amalgame de sodium. Le salicylphénol est considéré par l'auteur comme un acétone diphénol.

L'hydrogénation par l'amalgame le transforme en alcool secondaire qui conserve les deux fonctions phénoliques.

En opérant comme il vient d'être dit, on obtient la modification *ortho-para*. Mais il existe un isomère, qui est le *diparadioxyphénylcarbinol*.

Tous deux, en présence des acides minéraux dilués, se transforment en une matière colorante bleue (M. Michaël).

# CHAPITRE III

## ALCOOL NAPHTÉNIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{12}O^{8}$.
{ Atom . . . . $C^{10}H^{8}(OH)^{4}$.

En 1865 M. Neuhof a décrit un composé tétratomique dérivé par lui de la naphtaline traitée par l'acide hypochloreux, suivant la méthode de M. Carius.

La chlorhydrine saponifiée fournit l'alcool tétratomique.

**Propriétés.** — Il cristallise en prismes très nets, fusibles à une douce chaleur et se décomposant à la distillation.

Presque insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et l'éther.

**Dérivés.** — L'alcool naphténique se combine à l'acide sulfurique pour donner un *acide sulfoconjugué.*

L'acide nitrique le convertit en acide *naphtoxalique*

$$C^{20}H^{8}O^{12},$$

qui peut se sublimer avec facilité.

L'acide iodhydrique réduit l'alcool naphténique vers + 100°, avec formation de naphtaline et d'un autre carbure liquide (M. Neuhof).

La constitution de ce corps est inconnue. La présence dans la naphtaline de molécules acétyléniques en dehors du noyau benzine, appelle à ce sujet des expériences nouvelles pour déterminer la nature des diverses fonctions alcooliques ou phénoliques de ce polyalcool.

# CHAPITRE IV

## CHRYSAROBINE

Formules { Équiv. $C^{60}H^{26}O^{14}$
Atom. $\text{C}^{30}H^{26}\text{O}^{7}$, ou

$$\begin{array}{c} \text{C}^6H^4\left\langle\begin{array}{c}\text{CH.OH}\\ \text{CH}-\end{array}\right\rangle\text{C}^6H.(\text{OH})^2\text{CH}^3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}^6H^4\left\langle\begin{array}{c}\text{CH}-\\ \text{CH.OH}\end{array}\right\rangle\text{C}^6H.(\text{OH})^2\text{CH}^3 \end{array}$$

C'est la partie principale de la *poudre de Goa*, provenant de la moelle d'une légumineuse l'*Araroba* (M. Attfield). On l'obtient par un traitement à la benzine bouillante, qui laisse déposer par refroidissement la chrysarobine.

**Propriétés.** — Lamelles jaunes insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis, avec une fluorescence verte.

**Dérivés.** — Chauffée avec de la poudre de zinc, elle donne du méthylanthracène. En solution potassique, un simple courant d'air suffit à l'oxyder pour la transformer en acide chrysophanique

$$C^{60}H^{26}O^{14} + O^8 = 2(C^{30}H^{10}O^8) + 3(H^2O^2)$$

(M. Liebermann).

La constitution de la chrysarobine est encore peu connue. La formule rationnelle ci-dessus la représente comme un glycol-tétraphénol, et sans doute en même temps éther, ce qui pourrait aussi bien la ranger parmi les composés dont il sera question dans le livre suivant.

## COCCININE

Formules { Équiv. . . . $C^{32}H^{12}O^{12}$.
Atom . . . . $\text{C}^{16}H^{12}\text{O}^6$ ou $\text{C}^{16}H^6(\text{OH})^6$.

On sait que l'acide carminique est un glucoside qui se dédouble en glucose et rouge de carmin (MM. Hlasivetz et Grabowsky). Ce rouge de carmin, traité par la potasse fondante, fournit une matière cristallisée : la *coccinine*.

**Propriétés.** — Lamelles jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

MM. Liebermann et Dorp, qui ont récemment étudié ce corps et surtout la *ruficoccine* $C^{32}H^{10}O^{12}$, que l'on extrait du carmin au moyen de l'acide sulfurique, regardent la coccinine comme dérivée par hydrogénation de la ruficoccine, et assignent à cette dernière la fonction mixte quinon-tétraphénol que traduit la formule suivante, en notation atomique :

$$\text{C}^{14}\text{H}^{2}\text{O}^{2}(\text{OH})^{4}\left\langle\begin{matrix}\text{CH}^{2}\\ |\\ \text{CH}^{2}.\end{matrix}\right.$$

La coccinine serait donc l'hydroquinon de ce quinon tétraphénol, et par suite sa fonction serait tétraphénolique et probablement dialcoolique. D'autre part sa formule serait

$$C^{32}H^{14}O^{12}$$

et non $C^{32}H^{12}O^{12}$, comme le portaient les premières déterminations, d'après les expériences récentes de M. H. Furth, qui a préparé un *éther tétracétique* cristallisable, dérivé de la coccinine.

---

## BIBLIOGRAPHIE


Attfield. — *Pharm. Journ. Transact.* (3), t. V, p. 721.
Beilstein et Reinecke. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 179.
Beilstein et Seelheim. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t, CXVII, p. 83.
Cahours. — *Comptes renaus*, t. LXXXIV, p. 151 et 1195.
Cannizzaro. — *Comptes rendus*, t. L, p. 1100.
Cannizzaro et Bertagnini. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 188.
Cannizzaro et Körner. — *Gazz. Chim. ital.*, 1872, p. 76.
Cannizzaro et Rossi. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t CXXXVII, p. 244
Church. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1874, p. 1551.
Erlenmeyer. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1876, p. 273.
H. Furth. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1884, p. 2169.
Kingzett et Hake. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1878, p. 298
Kraut. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI, p. 244.
Liebermann. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1880, p. 915.
Liebermann et Van Dorp. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1871, p 655.
Michael. — *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 355.
Moitessier. — *Proc. verb. Acad. scicnc. et lett.*, Montpellier, 1863, p. 41.
De Nencki. — *Zeitsch. für an. Chem.*, t. X, p. 376.
Piria. — *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. XIV, p. 259.
Piria. — *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. LXIX, p. 318.
L. Saarbach. — *Journ. prakt. Chem.* (2), t. XXI, p. 151
Schutzenberger. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 200.
Tiemann. — *Deutsch Chem. Ges.*, 1875, p. 1135.
Wassermann. — *Liebig's Ann.*, t. CLXXIX, p. 366.

# LIVRE II

## ALCOOLS-ÉTHERS.

Il ne sera question, à cet endroit, d'aucun des alcools-éthers provenant des alcools polyatomiques incomplètement éthérifiés par les acides ou par d'autres alcools également connus et décrits. Le nombre de ces dérivés est extrêmement considérable.

Nous renvoyons à cet égard aux différents alcools ou phénols.

Nous nous occuperons seulement des produits naturels, ou dérivés de produits naturels, qui fonctionnent comme alcools-éthers, ou qui se rattachent théoriquement à des alcools polyatomiques non encore isolés eux-mêmes, tels que l'alcool protocatéchique, alcool et deux fois phénol.

Ce groupe nombreux des alcools-éthers se subdivise naturellement d'après le nombre d'atomicités de chaque corps, et aussi selon le rapport qui existe entre le nombre des alcoolicités demeurées libres et celui des alcoolicités transformées par éthérification.

Partant des types les moins compliqués, on arrive finalement aux *glucosides*, dont la molécule extrêmement complexe présente une diversité de structure pour ainsi dire indéfinie et forment transition avec les alcools à fonction multiple.

# CHAPITRE I

## ALCOOLS-ÉTHERS

### ALCOOL ANISIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{10}O^4$
Atom . . . . $C^8H^{10}O^2$ ou $C^6H^4 \langle {OCH^3 \atop CH^2OH}$

Il a été découvert par MM. Canizzaro et Bertagnini; c'est un alcool-éther, mais l'éthérification se passe entre l'alcool méthylique et la fonction phénolique, la fonction alcoolique ordinaire persistant dans le composé.

Le nom d'*alcool méthyl paraoxybenzylique* dont on s'est parfois servi pour désigner cet alcool ne saurait donc traduire exactement cette fonction.

D'autre part, on n'a pu arriver à isoler l'alcool-phénol $C^{14}H^8O^4$, auquel on peut rattacher l'alcool anisique ainsi qu'on vient de le dire. Cet alcool-phénol serait isomère avec la saligénine.

Quand on cherche à saponifier l'alcool anisique au moyen de la potasse alcoolique, on obtient un dérivé méthylé du crésylol (MM. Cannizzaro et Körner).

L'alcool anisique se rattache aussi, par l'intermédiaire de l'aldéhyde anisique, à l'*anéthol* étudié par Gerhardt et, plus récemment, par M. Landolph.

Cet *anéthol* peut être considéré comme l'éther méthylique de l'*anol* (V. p. 563), phénol qui doit dériver du carbure $C^{18}H^{10}$, ou *phénylpropylène* $C^{12}H^4(C^6H^6)$.

**Préparation.** — L'alcool anisique s'obtient en soumettant l'aldéhyde anisique à l'action de la potasse en solution dans l'alcool. Il se forme à la fois de l'alcool anisique et de l'acide anisique.

$$\underbrace{2[C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^2]}_{\text{Aldéhyde anisique}} + KHO^2 = \underbrace{C^{16}H^7KO^6}_{\text{Anisate de potasse}} + \underbrace{C^{14}H^4(C^2H^4O^2)(H^2O^2)}_{\text{Alcool anisique}}$$

**Propriétés.** — L'alcool anisique se présente sous forme d'aiguilles brillantes, incolores, fusibles à $+25°$. Il distille vers $+259°$. Densité à $+26°$ : 1,1093.

Son odeur rappelle l'essence d'anis, sa saveur est brûlante.

**Dérivés.** — L'oxydation ménagée le transforme en aldéhyde anisique d'abord,

$$C^{16}H^{8}O^{4} \text{ ou } C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})(O^{2})\,(-),$$

puis en acide anisique $C^{16}H^{8}O^{6}$ ou

$$C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4},$$

composés dans lesquels on retrouve la fonction éther au même degré que dans l'alcool anisique.

Le potassium se dissout dans l'alcool anisique en donnant une masse butyreuse.

L'acide chlorhydrique, agissant sur l'alcool anisique, donne l'*éther anisyl-chlorhydrique* $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})\,(HC)$.

M. Cannizzaro s'en est servi pour dériver des *anisamines* (V. AMMONIAQUES COMPOSÉES).

On connaît aussi :

L'*éther méthylanisique* $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})\,(C^{2}H^{4}O^{2})$, liquide bouillant à $+225°$. (MM. Cannizzaro et Rossi).

C'est un exemple d'éther méthylique mixte formé à la fois aux dépens du phénol et de la fonction alcoolique ordinaire.

# CHAPITRE II

## PHÉNOLS-ÉTHERS

## EUGÉNOL

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{12}O^{4}$.
{ Atom . . . . $C^{9}H^{8}(OCH^{3})(OH)$.

Syn. : *Acide eugénique.*

L'eugénol constitue à peu près les neuf dixièmes de l'essence de girofle (*Caryophyllus aromaticus*), dans laquelle il a été découvert par Bonastre.

Il existe aussi dans l'essence de *Myrtus pimenta* et dans l'huile de laurier.

Il a été étudié principalement par M. Cahours et par M. Tiemann.

**Préparation.** — On emploie l'essence de girofle, qu'on agite avec une lessive de potasse, puis on fait bouillir pour entraîner par la vapeur d'eau un carbure $(C^{20}H^{16})^{4}$ contenu en petite quantité dans l'essence. En même temps la liqueur se concentre et, par le refroidissement, le sel alcalin cristallise.

On déplace l'eugénol par un acide, et on rectifie à point fixe.

**Propriétés.** — Liquide incolore, réfringent, bouillant vers + 250°.

Densité à + 14° : 1,068 à 0° : 1,0779.

Soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis et l'acide acétique.

La solution alcoolique d'eugénol est colorée en bleu par le perchlorure de fer.

### ÉTHERS

L'anhydride acétique donne l'**acétyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})C^{4}H^{4}O^{4}$ qui, oxydé en liqueur acétique par le permanganate de potasse, fournit un mélange de *vanilline* et d'acide *α-homo-vanillique* (MM. Tiemann et Nagajosi-Nagaï).

Les éthers mixtes de l'eugénol ont été presque tous décrits par M. Cahours. Chacun d'eux fournit plusieurs dérivés chlorés ou bromés.

**Méthyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})$. — (MM. Graebe et Bergmann.) Liquide bouillant vers + 240°.

**Éthyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2})$. — Liquide bouillant vers + 254°.

**Propyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{6}H^{8}O^{2})$. Liquide bouillant à + 265°.

**Allyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{6}H^{6}O^{2})$. — Liquide bouillant à + 270°.

**Isobutyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{8}H^{10}O^{2})$. — Liquide bouillant à + 274°.

**Isopropyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{6}H^{8}O^{2})$. — Liquide bouillant à + 254°.

**Amyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{10}H^{12}O^{2})$. Liquide bouillant à + 285°.

**Hexyl-eugénol** $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{12}H^{14}O^{2})$. — Bouillant vers + 300°.

L'eugénol peut être considéré comme dérivé d'un phénol diatomique formé lui-même à partir du phénylpropylène $C^{18}H^{10}$ (M. Tiemann).

On a dans ce cas :

| | |
|---|---|
| Phénylpropylène | $C^{12}H^{4}(C^{6}H^{6})$. |
| Phénol diatomique | $C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$. |
| Eugénol | $C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(H^{2}O^{2})$. |

# CHAPITRE III

## ALCOOL-PHÉNOL-ÉTHER

## ALCOOL VANILLIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{10}O^{6}$.
Atom. . . . $C^{8}H^{10}O^{3}$ ou $C^{6}H^{3}$ ⟨ $CH^{2}.OH$ (1). — $OH$ (4). — $OCH^{3}$ (3).

Syn. : *Alcool méthylprotocatéchique.*

Quand on effectue l'hydrogénation de l'aldéhyde vanillique au moyen de l'amalgame de sodium, on obtient simultanément l'alcool vanillique (qui est à la fois alcool primaire, phénol et éther phénolique), et l'hydrovanilloïne (V. plus loin), dont la molécule et la fonction sont doublées en quelque sorte.

Lorsque l'amalgame de sodium a transformé toute la vanilline, on neutralise avec précaution avec de l'acide dilué, la coloration jaune faible passe alors au rouge clair, et il se dépose lentement des prismes blancs d'hydrovanilloïne.

Les eaux mères retiennent l'alcool vanilloïque. On les agite avec de l'éther et le résidu de la liqueur éthérée, plusieurs fois redissous dans ce liquide, finit par donner une cristallisation d'alcool vanillique (MM. Tiemann et Haarmann).

**Propriétés.** — Cristaux aiguillés fusibles vers $+103°$.

**Dérivés.** — Les acides, même étendus, le transforment rapidement en un polymère résineux, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et de couleur blanchâtre.

On lui a donné le nom de *vanillirétine*, par analogie avec la *salirétine*, formée d'une manière toute semblable à partir de la saligénine.

L'acide sulfurique dissout la vanillérétine en se colorant en rouge pourpre d'une grande intensité.

En résumé l'alcool vanillique peut être envisagé comme l'éther méthylique d'un alcool-diphénol, l'alcool protocatéchique ; l'éther méthylique portant sur l'une des deux fonctions phénoliques.

Dès lors la fonction du produit est alcool-phénol-éther.

Les formules ci-dessous résument cet ensemble de considérations :

| | |
|---|---|
| Alcool protocatéchique | $C^{14}H^{6}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$. |
| Acide protocatéchique | $C^{14}H^{6}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(O^{4})$. |
| Alcool vanillique | $C^{14}H^{6}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})$. |
| Aldéhyde vanillique | $C^{14}H^{6}(O^{2})\quad(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})$. |

# CHAPITRE IV

## ALCOOL PIPÉRONYLIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^8O^6$
Atom. . . . $C^6H^3 \begin{cases} CH^2OH \\ O - CH^2 \\ O \end{cases}$ }

L'*alcool pipéronylique* a été obtenu par MM. Fittig et Remsen, au moyen du *pipéronal* ou aldéhyde pipéronylique, comme l'alcool anisique, au moyen de l'aldéhyde anisique. Il se rattache au groupe protocatéchique, comme aussi la vanilline et l'alcool vanillique, à côté duquel il se place naturellement.

Il se forme en même temps de l'*hydropipéroïne* et de l'isohydropipéroïne (V. plus loin).

**Propriétés.** — Prismes incolores fusibles à + 51°.
Solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

**Dérivés.** — Le chlorure acétique donne naissance à un *éther acétique*, l'acide nitrique le convertit en *nitropipéronal* $C^{16}H^5(AzO^4)O^6$.

On voit que cet alcool-éther présente une particularité dans la manière dont les deux fonctions phénoliques de l'alcool protocatéchique sont éthérifiées par un alcool diatomique hypothétiquement dérivé du formène.

## CRÉOSOL

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{10}O^4$.
Atom. . . . $C^8H^{10}O^2$ ou $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3O \\ OH \end{cases}$ }

Se trouve dans la fraction de la créosote qui distille vers + 220°.
Sa nature a été précisée par MM. Tiemann et Mendelssohn. C'est l'homologue

supérieur du *gaïacol*, et on peut le considérer comme l'éther méthylique d'une méthylpyrocatéchine.

**Propriétés.** — Liquide incolore distillable aux environs de + 220.

**Dérivés.** — Les éthers *acétique* et *méthylique* du créosol sont liquides.

L'éther acétique, oxydé par le permanganate en liqueur acétique, se transforme en acide vanillique (MM. Tiemann et Mendelssohn).

## GAÏACOL

On a vu, à propos de la pyrocatéchine, que le gaïacol n'est autre chose que son éther méthylique (V. p. 582, TROISIÈME PARTIE).

# CHAPITRE V

## PHÉNOLS-DIÉTHERS

### ALCOOL CONIFÉRYLIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{12}O^{6}$.
Atom. . . . $C^{10}H^{12}O^{3}$ ou $C^{6}H^{3} \begin{cases} C^{3}H^{5}O \ (1) \\ OH \ (4) \\ CH^{3}O \ (3) \end{cases}$

On a vu, à propos des glucosides, que la *coniférine*, sous l'influence des acides étendus, se dédouble en glucose et substance résineuse blanche ou jaune. Opère-t-on avec l'émulsine, on obtient, à côté du glucose, une substance cristallisée qui n'est autre que l'alcool coniférylique (M. Tiemann). Voici l'équation :

$$\underbrace{C^{32}H^{22}O^{16}}_{\text{Coniférine}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C^{20}H^{12}O^{6}}_{\text{Alcool coniférylique}}$$

**Propriétés.** — Cristaux prismatiques, fusibles à + 74°.
Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther.

**Dérivés.** — Les acides étendus le changent en un produit résineux polymérisé, qui se forme en particulier dans le dédoublement de la coniférine par les acides étendus.

On retrouve ici ce que nous avons vu déjà pour la saligénine et pour l'alcool vanillique.

**Réactions.** — L'alcool coniférylique, traité par l'acide sulfurique concentré, se colore en violet, puis en rouge. Il se combine à la potasse ou à la soude pour former des dérivés cristallisés, analogues à ceux des phénols.

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium paraît donner naissance à l'eugénol.

L'action de l'acide iodhydrique fournit un mélange d'éthers méthylique et éthylique, ce qui fait présumer que si cet alcool contient un groupe propylique, comme cela semble résulter de la formule atomique ci-dessus, ce doit être le groupe isopropylique et non le groupe propylique normal.

# CHRYSINE

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{8}$.
Atom. . . . $G^{15}H^{10}\Theta^{4}$.

Syn. : *Acide chrysinique.*

Découverte par Picard dans les bourgeons du peuplier, à côté de la *tectochrysine* (son éther méthylique), de la salicine et de la populine.

Cette substance paraît dériver de la phloroglucine en partie saturée par les acides acétique et benzoïque.

Ce serait donc un phénol-diéther.

**Propriétés.** — Elle cristallise en tables brillantes d'un jaune clair.

Point de fusion + 275°.

Chauffée avec la poudre de zinc, elle donne de la benzine et du toluène.

La potasse fondante la décompose en phloroglucine et acides acétique et benzoïque.

# CHAPITRE VI

## GLYCOLS - ÉTHERS

### HYDROPIPÉROÏNE

Formules { Équiv. . . . $C^{32}H^{14}O^{12}$.
Atom. . . . $C^{16}H^{14}O^{6}$.

L'hydrogénation du pipéronal ne se borne pas à la formation de l'alcool pipéroniyque. Il y a en outre doublement de la molécule aldéhydique et formation de l'hydropipéroïne et de son isomère l'isohydropipéroïne.

Il faut rapprocher ces faits de ce qu'on a vu pour l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne et aussi pour la pinacone, la pinacoline et l'alcool pinacolique (V. GÉNÉRALITÉS).

On a donc :

$$\underbrace{2(C^{16}H^{6}O^{6})}_{\text{Pipéronal}} + H^{2} = \underbrace{C^{32}H^{14}O^{12}}_{\text{Hydropipéroïne}}$$

La poudre grise qui se sépare est reprise dans l'alcool bouillant.

**Propriétés.** — Cristaux incolores, durs, fusibles à + 202°.

**Dérivés.** — Le chlorure acétique fournit un *éther dichlorhydrique* cristallisable en prismes incolores, fusibles à + 190°.

L'acide nitrique donne du *nitropipéronal*, de même que l'alcool pipéronylique.

### ISOHYDROPIPÉROÏNE

Se distingue de l'hydropipéroïne par sa cristallisation en longues aiguilles semblables à l'asbeste, et par son point de fusion, situé vers + 136°.

Le chlorure acétique donne naissance au même *éther dichlorhydrique* que l'hydropipéroïne.

Ces deux corps sont donc deux glycols isomères en même temps qu'éthers.

# CHAPITRE VII

## GLYCOLS-DIPHÉNOLS-ÉTHERS

### HYDROVANILLOÏNE

Formules { Équiv. . . . $C^{32}H^{18}O^{12}$.
Atom. . . . $C^{16}H^{18}O^{6}$.

Découverte et étudiée par Tiemann et ses collaborateurs, comme la plupart des dérivés du groupe vanillique.

On a dit plus haut, à propos de l'alcool vanillique dans quelles circonstances prend naissance l'hydrovanilloïne (V. p. 686).

$$\underbrace{2(C^{16}H^{8}O^{6})}_{\text{Aldéhyde vanillique}} + H^{2} = \underbrace{C^{32}H^{18}O^{12}}_{\text{Hydrovanilloïne}}$$

Les cristaux prismatiques blancs, dont on a vu la formation, sont purifiés par redissolution dans une liqueur alcaline que l'on neutralise ensuite pour les faire cristalliser de nouveau.

**Propriétés.** — Insolubles dans l'eau froide, difficilement solubles à l'ébullition dans l'eau et même dans l'alcool, ils sont facilement solubles dans les liqueurs alcalines.

Point de fusion + 223°.

L'acide sulfurique concentré donne d'abord une coloration verte, puis une solution d'un rouge violacé.

L'hydrovanilloïne joue par rapport à l'alcool vanillique le même rôle que l'hydropipéroïne par rapport à l'alcool pipéronylique.

# CHAPITRE VIII

## POLYPHÉNOLS-ÉTHERS

### GENTISINE

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{10}O^{10}$. / Atom. . . . $C^{14}H^{10}O^{5}$. }

L'étude de ce corps a été reprise récemment par MM. Hlasiwetz et Habermann.

**Préparation.** — On la prépare en dissolvant, à l'ébullition, la *gentianine* dans l'alcool additionné d'un peu de potasse. La solution filtrée, puis neutralisée par l'acide acétique, fournit une cristallisation de gentisine.

**Dérivés.** — La gentisine se combine aux alcalis. Les sels de potasse et de soude cristallisent en aiguilles d'un jaune d'or.

Le chlorure acétique fournit un *éther diacétique* en fines aiguilles fusibles à +195°.

Mais la réaction la plus importante est celle de la potasse fondante. D'après MM. Hlasiwetz et Habermann, le dédoublement de la gentisine est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{28}H^{10}O^{10})}_{\text{Gentisine}} + 4(H^2O^2) + O^2 = \underbrace{2(C^{12}H^6O^6)}_{\text{Phloroglucine}} + \underbrace{2(C^{14}H^6O^8)}_{\text{Acide gentisique}} + C^4H^4O^4$$

L'acide gentisique étant lui-même l'*acide oxysalicylique*, dédoublé par la chaleur en acide carbonique et hydroquinon.

En somme, la gentisine, qui fonctionne comme un diphénol, est en outre un éther complexe des acides gentisique et acétique.

# HESPÉRÉTINE

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{32}H^{14}O^{12} \\ \text{Atom.} \ldots & C^{16}H^{14}O^{6}. \end{array} \right.$$

L'hespérétine provient du dédoublement de l'hespéridine en présence des acides étendus. Son étude a été récemment développée par M. E. Hoffmann et par MM. Tiemann et Will.

**Propriétés.** — Cristaux blancs et volumineux fusibles à $+225^{\circ}$.

La saveur en est sucrée.

L'hespérétine se dissout dans l'alcool et l'éther, moins facilement dans le chloroforme et la benzine. Elle est presque insoluble dans l'eau froide.

Ses propriétés générales rappellent celles des phénols.

Elle ne se combine pas à l'ammoniaque ni aux carbonates.

Les alcalis la dissolvent, et l'acide carbonique la précipite de ces dissolutions.

Le perchlorure de fer donne une coloration brun-rouge.

**Dérivés.** — La fusion potassique donne de l'*acide protocatéchique*. En ménageant l'action de la potasse et opérant à l'ébullition, avec trois parties de potasse pour dix parties d'eau, on arrive à un dédoublement très net en phloroglucine et acide hespérétique.

$$\underbrace{C^{32}H^{14}O^{12}}_{\text{Hespérétine}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{22}H^6O^6}_{\text{Phloroglucine}} + \underbrace{C^{20}H^{10}O^8}_{\text{Acide hespérétique}}$$

L'hespérétine est donc un phloroglucide hespérétique, un éther de l'acide hespérétique, etc.

Comme ce dernier est lui-même un acide phénol-éther, l'hespérétine par suite, est un phénol-éther multivalent.

Quant à l'*acide hespérétique*, on a été conduit à l'identifier avec l'acide *isoférulique*, et l'on a proposé, dans la notation atomique, de le représenter par la formule

$$C^6H^3(CH = CH - CO^2H)_{(1)}(OH)_{(3)}CH^3O)_{(4)},$$

qui le montre comme un acide-phénol-éther.

Dès lors, l'hespérétine elle-même serait un triphénol di-éther, ce qui est inscrit dans la formule suivante :

$$\left. \begin{array}{r} C^6H^3(OH)_{(3)}(CH^3O)_{(4)}(CH = CH - CO_{(1)} \\ (OH)_{(4)}(OH)_{(3)}C^6H^3 \end{array} \right> O.$$

# QUERCÉTINE

Formules { Équiv. . . . $C^{46}H^{16}O^{20}$.
Atom. . . . $C^{25}H^{6}O^{10}$.

La quercétine provient du dédoublement du quercitrin (V. p. 338). Mais on la rencontre parfois isolée dans certains végétaux. C'est ainsi que les baies de nerprun (M. Bolley), les câpres, les fleurs de marronnier d'Inde, etc., contiennent une matière colorante qui paraît identique avec la quercétine (MM. Hlasiwetz et Rochleder).

On sait que divers chimistes, et M. Gautier entre autres, admettent l'existence d'un groupe de quercétines isomères.

Le quercitrin lui-même paraît répandu dans un grand nombre de végétaux, et il y a lieu de croire que la *thuyine* du thuya, la *mélétine* du mélèze, sont identiques avec lui, et que la *rutine* de la rue, la *robinine* du robinia, s'ils diffèrent du quercitrin par certains caractères (notamment par la nature du sucre), fournissent du moins de la quercétine dans leur dédoublement.

**Propriétés.** — La quercétine cristallise en fines aiguilles d'un beau jaune citron.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

La quercétine est sans action sur la lumière polarisée.

**Réaction.** — La quercétine réduit à froid le nitrate d'argent ; à l'ébullition elle réduit les sels d'or et les solutions cuproalcalines, propriété qu'elle partage avec l'acide quercétique, qui est lui-même acide phénol diatomique.

**Dérivés.** — L'action de la potasse sur la quercétine a été étudiée par MM. Hlatiwetz et Pfaundler. Elle est des plus curieuses, et les produits qui en dérivent varient un peu selon la température et la durée de l'expérience.

Quand on ajoute de la quercétine à de la potasse en fusion dans un creuset d'argent, en opérant à peu près sur parties égales, on ne tarde pas à arriver à un moment où une prise d'essai, délayée dans un peu d'eau, se colore en rouge au contact de l'air et se décolore par addition d'acide chlorhydrique avec précipitation de flocons jaunes.

Si l'on arrête l'expérience à ce moment, on peut isoler trois produits distincts : la *phloroglucine*, l'*acide quercétique* et la *paradiscine*.

Laissant de côté cette dernière qui, bien que cristallisable en aiguilles jaunes brillantes, paraît un produit accessoire, on peut représenter cette phase de l'attaque par la potasse au moyen de l'équation ci-dessous :

$$\underbrace{C^{46}H^{16}O^{20}}_{\text{Quercétine}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{34}H^{12}O^{16}}_{\text{Acide quercétique}} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Phloroglucine}}$$

La quercétine est donc un phénol multivalent, en même temps qu'un éther quercétique. Toutefois cette interprétation n'est pas admise d'une manière absolue et M. Hlasiwetz, en particulier, n'est pas éloigné de considérer la quercétine comme dérivant de l'acide quercétique et du *morin*.

Sa nature et sa fonction resteraient évidemment les mêmes, la formule serait seulement un peu différente, car il est bon d'ajouter que cette formule de la quercétine, de même que celle de l'acide quercétique ont été l'objet de controverses encore pendantes.

Les formules dont nous nous servons sont celles qui traduisent avec le plus de simplicité, sinon de vraisemblance, les résultats observés, attendu que si l'on prend $C^{54}H^{18}O^{24}$ pour représenter la quercétine, cette formule conduirait à admettre dans l'attaque par la potasse fondante, un dégagement d'oxygène qui servirait alors à brûler une portion de la substance.

Si l'attaque par la potasse en fusion est poussée à fond, en soutenant l'élévation de la température, on obtient les produits de dédoublement de l'acide quercétique, c'est-à-dire l'*acide quercimérique* $C^{16}H^{6}O^{10}$, et l'*acide protocatéchique* $C^{14}H^{6}O^{8}$, lequel n'est autre chose que le produit d'oxydation de l'acide quercimérique lui-même.

$$\underbrace{C^{16}H^{6}O^{10}}_{\text{Acide quercimérique}} + O^{2} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide protocatéchique}} + C^{2}O^{4}$$

Et l'on se trouve ramené aux termes les plus simples et les mieux connus de la série aromatique.

# CHAPITRE IX

Nous n'avons pas ici à traiter les *Glucosides*, groupe très vaste, mais assez mal délimité, ainsi que nous l'avons indiqué aux Généralités. Il convient seulement de marquer sa place dans les composés à fonction mixte, en disant quelques mots des composés de constitution analogue à la leur, mais dont le dédoublement est différent soit par la réaction même, soit par les produits qui en résultent.

## QUERCITRIN

$$C^{59}H^{28}O^{30}$$

Syn. : *Acide quercitrique.*

Découvert par M. Chevreul dans le quercitron, dont il constitue la matière colorante amenée à l'état de pureté et cristallisée.

**Propriétés.** — Lames rectangulaires ou rhombiques, retenant de l'eau de cristallisation.

Presque insoluble dans l'eau froide et dans l'éther, ce corps se dissout bien dans l'alcool, et les alcalis.

C'est un composé voisin des glucosides, mais non un glucoside véritable, puisque le dédoublement fournit de la *quercétine* (V. p. 338) et de l'*isodulcite* (MM. Hlasiwetz et Pfaundler).

$$\underbrace{C^{58}H^{28}O^{30}}_{\text{Quercitrin}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{46}H^{16}O^{20}}_{\text{Quercétine}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Isodulcite}}$$

On sait que, de même que la quercétine, le quercitrin paraît avoir plusieurs isomères de fonctions semblables (V. p. 696).

En outre, le quercitrin existe dans certains produits naturels à l'état de combinaison instable avec du sucre (M. E. Schlumberger).

Avant d'arriver aux glucosides proprement dits, nous parlerons encore d'une substance qui en diffère par son dédoublement.

# HESPÉRIDINE

Formules { Equiv. . . . $C^{44}H^{25}O^{24}$.
{ Atom. . . . $C^{22}H^{26}O^{12}$.

L'hespéridine se tire des oranges. Son étude a été dernièrement enrichie de faits nombreux et intéressants, en ce qui concerne surtout ses dérivés, par les observation de M. E. Hoffmann et MM. Tiemann et Will.

**Propriétés.** — L'hespéridine cristallise dans l'alcool additionné de soude, ou encore dans l'acide acétique bouillant (MM. Paterno et Briosi).

Aiguilles microscopiques blanches, insipides, fusibles à + 251°.

Insoluble dans l'eau froide, l'éther, la benzine, les huiles grasses ou essentielles. Peu soluble dans l'accol.

**Dérivés.** L'hespéridine est un glucoside de nature particulière. Sous l'influence de l'ébullition, en présence des acides, elle se scinde en glucose et hespérétine mais ce dédoublement ne s'accompagne pas de fixation d'eau. On a simplement :

$$\underbrace{C^{44}H^{26}O^{24}}_{\text{Hespéridine}} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C^{32}H^{14}H^{12}}_{\text{Hespérétine}}.$$

L'hespérétine est un phénol-éther, comme on l'a vu plus haut (Chapitre VIII).

### GLUCOSIDES PROPREMENT DITS

Aux glucosides énumérés dans la seconde partie à propos du glucose (p. 372) nous ajouterons encore quelques noms. L'étude des dédoublements, et celle de la constitution de ces corps, est jusqu'ici peu avancée. Nous admettons comme moyen de classification qu'ils dérivent des glucoses (V. GÉNÉRALITÉS), et nous les groupons autour de ce corps.

**Apiine** $C^{54}H^{32}O^{32}$. — Se dédouble en glucose et *apigénine* (M. Lindenborn, M. Gerichten).

**Aurantine** $C^{46}H^{26}O^{24},4(H^2O)^2$. — Glucoside voisin de l'*hespéridine*, de la *limonine*, etc. (M. de Vry, M. E. Hofmann).

**Esculine** $C^{30}H^{16}O^{18} + \frac{3}{2}(H^2O^2)$. — Se rencontre dans l'écorce de l'*Esculus hippocastanum* ou dans celle du châtaignier.

Elle est voisine de la daphnine et fournit, par dédoublement, l'*esculétine* isomère de la daphnétine.

Elle se combine à l'acide acétique pour donner des éthers pluriacides comme l'*éther pentacétique*, et l'*éther hexacétique* (M. H. Schiff).

**Franguline** $C^{40}H^{18}O^{18} + H^2O^2$ (M. A. Faust).

Glucoside contenu dans le *Rhamnus frangula*, et peut-être identique avec la *rhamnoxanthine* de M. Büchner et l'*avornine* de M. Kubly.

Son dédoublement sous l'influence des acides donne naissance à du glucose et à l'*acide frangulique* isomère de l'alizarine.

**Glycyrrhizine** (?). — Ce corps avait été envisagé comme un glucoside.

Les expériences plus récentes de MM. Lade et Roussin puis de M. Habermann, ont démontré que ce qu'on a pris pour la *glycyrrhétine* est un acide azote, l'acide glycyrrhizique auquel sont également dues les propriétés réductrices des liqueurs cupro-alcalines qui ont fait admettre la présence du glucose.

Dans ce cas, la glycyrrhizine devrait sortir du groupe des glucosides.

**Kelline.** — Les graines d'*Ammi Visnaga*, connues en Algérie sous le nom de *kell*, contiennent un glucoside appelé kelline par M. Ibr-Mustapha qui l'a isolée le premier.

Aiguilles soyeuses, d'une saveur amère, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, le chloroforme et surtout l'éther.

**Mélanthine** $C^{80}H^{66}O^{28}$. — Glucoside extrait des graines de Nigelle (*Nigella sativa*).

Prismes microscopiques, fusibles à + 205.

L'acide chlorhydrique la dédouble en glucose et *mélanthigénine* (M. H.-E. Greenish).

**Rhinantine.** — Sorte de glucoside trouvé par M. Ludwig, dans les graines de l'*alectrolophus hirsutus* (Crête de coq), famille des Rhinanthées.

Prismes incolores, d'une saveur amère, puis douceâtre, solubles dans l'eau et l'alcool.

En solution alcoolique, elle se dédouble, sous l'influence d'une faible quantité d'acide sulfurique ou chlorhydrique, en *glucose* et *rhinanthogine*, matière incristallisable qui colore l'alcool en vert bleuâtre.

**Rubianique (acide).** — Produit d'oxydation du *rubian* contenu dans la garance. Se dédouble en *glucose* et *alizarine* (M. Schunck).

Aiguilles soyeuses d'un jaune citron, dont la saveur est amère.

Il rougit le tournesol.

Le rubian lui-même se dédouble, sous diverses influences, en des corps nombreux décrits par M. Schunk, et qui témoignent d'une instabilité remarquable dans le groupement qui se désagrège alors.

C'est ainsi que l'action de la soude caustique sur le rubian fournit de l'alizarine et de l'alizarate de soude avec de la *rubirétine*, de la *rubiadine* et de la *vérantine*.

L'eau bouillante seule donne la *rubianine*, de l'*alizarine* et de la *vérantine*, tandis que, sous l'influence du ferment soluble contenu dans la garance, le rubian donne naissance à la *rubiadipine*, à la *rubiafine*, à la *rubiagine* et à la *rubirétine*.

La plupart de ces composés sont cristallisables, mais leur étude est peu avancée et leur constitution encore inconnue.

**Rutine**. — Syn. : *Méline*. — *Phytoméline*.

Substance cristallisée de la Rue et retrouvée dans le *Sophora Japonica*, et aussi dans le *Capparis spinosa*. — M. Hlasiwetz la regarde comme identique avec le quercitim.

MM. Zwenger et Dronke au contraire regardent ces deux cemposés comme distincts.

On sait d'ailleurs qu'il semble y avoir plusieurs isomères au quercitrin de M. Chevreul. (V. p. 696.)

Le sucre qui provient du dédoublement ne paraît pas être l'isodulcite (le second terme étant toujours la quercétine).

**Tampicine**. — Glucoside résineux voisin de la palapine et de la convolvuline, trouvé dans le jalap de Tampico.

Substance amorphe, translucide, sans odeur ni saveur.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Sous l'influence des alcalis elle se convertit en un acide amorphe, l'*acide tampicique*.

Les acides étendus dédoublent, à l'ébullition, la tampicine en glucose et *acide tampicolique* $C^{32}H^{32}O^{6}$, composé cristallisable et fonctionnant lui-même comme un alcool-acide (M. H. Spirgatis).

**Thévétine**. — Ce glucoside, découvert par M. Blas, dans les graines du *Thevetia nereïfolia* (Juss.) ou *Cerbera thevetia* L., paraît identique avec la *cerbérine* extraite par M. Oudemans du *Cerbera Odollam*.

Cristallise en lamelles fusibles vers $+170^{0}$.

Insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et surtout dans l'alcool et l'acide acétique.

La solution acétique est lévogyre (M. de Vry).

Les acides étendus dédoublent la thévétine en glucose et *thévérésine*, substance amorphe qui jouit de propriétés narcotiques prononcées, comme la thévétine (M. Blas).

# LIVRE III

## ALCOOLS-ALDÉHYDES

Ce groupe des alcools-aldéhydes comprend évidemment les alcools acétones et les alcools quinons ou carbonyles, et c'est ainsi d'ailleurs que nous les diviserons en trois chapitres principaux.

D'autre part, nous nous contenterons de rappeler ici, pour mémoire les alcools aldéhydes dérivés des alcools polyatomiques étudiés précédemment.

C'est ainsi par exemple que l'aldol, considéré comme aldéhyde à fonction complexe dérivé du glycol butylique de M. Kékulé (V. p. 202), est renvoyé aux ALDÉHYDES, et aussi l'*alcool dialdanique* $C^{16}H^{16}O^{6}$ (M. Wurtz).

Nous renverrons de même, conformément à l'usage, à la fonction aldéhyde, les aldéhydes aromatiques, en même temps alcools ou phénols monoatomiques, comme l'aldéhyde salicylique, l'aldéhyde paraxybenzoïque, l'aldéhyde anisique, etc.

En prenant plus particulièrement nos exemples parmi les aldéhydes, acétones, carbonyles ou quinons, dont la fonction alcool-polyatomique l'emporte avec évidence sur la fonction aldéhydique annexe, nous aurons surtout en vue ce qui se rapporte à la fonction alcool.

Dans ces conditions, le groupe le plus important à considérer sera évidemment celui des phénols-quinons ou *oxyquinons*, plus particulièrement les oxyanthraquinons, qui comprennent toute une famille de phénols multivalents en même temps que quinons, ou plutôt acétones d'une nature spéciale.

## CHAPITRE I

### ALCOOLS-ALDÉHYDES.

Nous dirons ici quelques mots du furfurol, dont l'étude a été récemment reprise par plusieurs auteurs, bien que sa nature alcoolique ne soit pas tout à fait hors de doute. Mais il nous servira de lien pour tout un groupe de corps qui se rangent autour de lui.

### § I FURFUROL

Formules { Équiv. . . . $C^{10}H^4O^4$ ; Atom. . . . $C^5H^4O^2$ ou

$$\begin{array}{l} CH = CH \\ \;|\qquad\;\; | \\ CH - C - CHO \\ \;\;\diagdown O \diagup \end{array}$$

Syn. : *Furfurol. — Aldéhyde pyromucique.*

Découvert par Döbereiner, le furfurol se prépare en distillant le son avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Quand l'acide sulfureux commence à se dégager, on arrête la première opération, et le liquide qui a passé à la distillation est additionné de sel marin, puis soumis à une distillation nouvelle.

On obtient alors un liquide que l'on sépare de l'eau qui l'accompagne, et qu'on rectifie une dernière fois.

On peut encore extraire le furfurol, dans la préparation de la garancine, par l'action de l'acide sulfurique sur la garance (M. Stenhouse).

Dans la distillation du bois (MM. Greville-Williams, H. Müller, B. Heill), dans les produits de l'action des acides étendus sur le sucre à une température plus élevée (M. Fœrster), on a aussi rencontré le furfurol. C'est pourquoi il existe parfois en petites quantités dans les acides pyroligneux et les liquides fermentés naturels.

**Propriétés.** — Liquide incolore, bouillant à + 162°.

Densité à + 16° : 1,164.

Son odeur rappelle celle des amandes et de la cannelle.

Il se dissout dans environ onze parties d'eau.

C'est un aldéhyde bien caractérisé.

**Réactions.** — Il s'unit aux bisulfites alcalins et s'oxyde au contact de l'air, mais plus régulièrement en présence de l'oxyde d'argent humide, ou de l'eau, pour donner de l'*acide pyromucique* (M. Schultz).

**Dérivés.** — Il se combine à un grand nombre de corps, notamment avec les phénols (M. Baeyer). Avec la résorcine ou le pyrogallol, il donne, en présence de l'acide chlorhydrique, une magnifique substance d'un bleu indigo (M. Baeyer).

Les combinaisons avec les autres aldéhydes ont été décrites par M. Schmidt.

Les combinaisons avec les amines sont aussi importantes que variées. Elles ont été découvertes par MM. H. Schiff, E. Fischer, Ladenburg, Bischoff, etc.).

Leur étude nous ferait sortir de notre cadre.

Le furfurol fournit des dérivés d'un autre caractère. Le considérant comme aldéhyde pyromucique, on peut grouper autour de lui :

Un glycol pyromucique (?) $C^{10}H^6O^4$ ou *alcool furfurolique*.

La *furoïne* $C^{20}H^8O^8$, sorte de polymère, en même temps alcool, dont la formation rappelle celle de la benzoïne.

Le *furile* $C^{20}H^6O^8$, aldéhyde du précédent.

Tous ces composés fonctionnent comme alcools à fonction plus ou moins complexe. On les obtient à partir du furfurol.

## ALCOOL FURFUROLIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{10}H^6O^4$
{ Atom. . . . $C^5H^6O^2$ ou $C^4H^3O - CH^2OH$.

M. Limpricht l'a obtenu en traitant le furfurol par la potasse en solution concentrée. On épuise par l'éther, qui laisse comme résidu un mélange de furfurol et d'alcool furfurolique. On ajoute de l'eau, et l'on distille tant qu'il passe du furfurol. Le résidu est l'alcool furfurolique.

D'après le mode d'obtention il est probable que le produit n'est pas complètement pur.

Ses propriétés, comme ses réactions, sont peu connues jusqu'à présent.

## FUROÏNE

Formules { Équiv. $C^{20}H^{8}O^{8}$ ; Atom. $C^{10}H^{8}O^{4}$ ou

$$\begin{array}{l} CO - C^4H^3O \\ | \\ CH.OH - C^4H^3O. \end{array}$$

C'est un polymère du furfurol, découvert par M. E. Fischer en faisant bouillir le furfurol avec une solution étendue de cyanure de potassium. On sait que la benzoïne se forme aux dépens de l'essence d'amandes amères, sous l'influence de l'acide cyanhydrique étendu.

**Propriétés.** — Cristallisée dans le toluène, elle est fusible à + 135°.

L'hydrogénation ne fournit pas de composé cristallisé comme l'hydrobenzoïne, mais seulement une matière résineuse.

L'anhydride acétique fournit un *éther monoacétique* cristallisable et fusible à + 75°.

## FURILE

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{6}O^{8}$ ; Atom . . . . $C^{10}H^{6}O^{4}$

M. E. Fischer a obtenu ce corps en oxydant, au moyen d'un courant d'air, la furoïne en solution hydro-alcoolique additionnée d'une trace de soude.

On purifie par cristallisations répétées dans l'alcool.

**Propriétés.** — Aiguilles d'un beau jaune d'or, fusibles à + 162°.

Peu solubles dans l'alcool et l'éther, à peine solubles dans l'eau.

L'amalgame de sodium le transforme en furoïne.

L'oxydation, notamment au moyen des alcalis concentrés, le transforme en *acide furilique* $C^{20}H^{8}O^{10}$.

§ II

## ALDÉHYDE PROTOCATÉCHIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})O^{2}(—)$ ; Atom. . . . $C^{6}H^{3} \begin{cases} CO.H \\ OH \\ OH \end{cases}$

Cet aldéhyde-diphénol a été découvert par MM. Fittig et Remsen. On a vu, à

propos de l'alcool vanillique (V. p. 687), ses relations avec l'alcool protocatéchique. MM. Reimer et Tiemann l'ont dérivé de la pyrocatéchine.

On le prépare au moyen du pipéronal, chauffé vers $+200^0$ avec de l'acide chlorhydrique étendu. Il y a séparation de carbone.

**Propriétés.** — Cristaux tabulaires fusibles vers $+150^0$.
L'oxydation le convertit facilement en acide protocatéchique.

§ III

## VANILLINE

Formules
- Équiv. . . . $C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)[O^2(—)]$
- Atom. . . . $C^6H^3 \begin{cases} CO.H \\ OH \\ OCH^3 \end{cases}$

Syn. : *Aldéhyde vanillique.* — *Aldéhyde méthylprotocatéchique.*

C'est un phénol-aldéhyde-éther. On a vu ses relations à propos de l'alcool vanillique (M. Tiemann).

Nous ne le séparons pas de l'aldéhyde protocatéchique, bien que sa place paraisse indiquée plus logiquement peut-être au Chapitre VI, parmi les composés à fonctions multiples.

§ IV

## ORCYLALDÉHYDE

Formules
- Équiv. . . . $C^{16}H^8O^6$.
- Atom. . . . $C^8H^8O^3$ ou $C^6H^2(CH^3)(OH)^2(CHO)$.

C'est l'un des produits de l'action du chloroforme sur l'orcine en solution alcaline. Il se forme en même temps de de l'homo-fluorescine (V. p. 590).

**Propriétés.** — Aiguilles incolores fusibles vers $+178^0$ (MM. Tiemann et E. Helkenberg).

Il paraît fonctionner comme diphénol-aldéhyde.

# CHAPITRE II

## ALCOOLS — ACÉTONES

### § I

### BENZOYLCARBINOL

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^8O^4$.
{ Atom . . . . $C^6H^5 - CO - CH^2.OH$.

MM. Staedel et Rügheimer ont obtenu ce corps en faisant réagir, en solution alcoolique ou éthérée, l'ammoniaque sur le phénylchloracétyle $C^4H^3.ClO^2(C^{12}H^4)$.

Il a ensuite été préparé par MM. Hunaeus et Zincke, en oxydant le phénylglycol $C^{16}H^{10}O^4$ au moyen de l'acide nitrique.

**Propriétés.** — Ce corps cristallise en tables épaisses, ou en paillettes brillantes. Il fond à $+86^{\circ}$.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

**Réactions.** — La chaleur le décompose avec facilité.

Il se combine aux bisulfites alcalins, et réduit les solutions d'argent ou de cuivre en liqueur alcaline.

Il se dégage en même temps une odeur marquée d'aldéhyde benzoïque.

D'ailleurs les alcalis à l'ébullition le dédoublent en essence d'amandes amères et aldéhyde formique.

Le nom de benzoyl-carbinol traduit cette réaction, qui tend à rapprocher cet alcool de l'alcool benzylique.

**Éthers.** — C'est un alcool monoatomique, et qui ne forme qu'une série d'éthers.

On a décrit :

L'*éther acétique* $C^{16}H^6O^2(C^4H^4O^4)$. — Cristaux tabulaires, solubles dans le pétrole et fusibles à $+49^{\circ}$.

L'*éther benzoïque* $C^{16}H^6O^2(C^{14}H^6O^4)$. — Petits cristaux fusibles à $+117^{\circ}$.

§ II

## OXOCTÉNOL

Formules { Équiv. $C^{16}H^{16}O^{4}$.
Atom. $C^{8}H^{16}O^{2}$ ou

```
        C(CH³)³
        |
O — C.OH
  \     |
        C(CH³)²
```

Ce composé curieux a été découvert par M. Boutlerow, qui lui assigne la formule de constitution ci-dessus. D'après cette formule, l'oxocténol serait donc alcool tertiaire, mais on ne sait trop si la fonction juxtaposée est acétonique ou différente (carbonyle ou analogue).

**Préparation.** — L'oxocténol a été obtenu par l'oxydation de l'*isodibutylène* au moyen du permanganate de potasse.

**Propriétés.** — Longs prismes blancs d'apparence voisine de celle du camphre ; se sublime facilement. Odeur camphrée.

Point de fusion +49°,5. Point d'ébullition 178°-179°.

Peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

**Dérivés.** — L'*éther acétique* (obtenu au moyen de l'anhydride) bout vers + 202°.

L'hydroxylamine est sans action sur l'oxocténol (M. Meyer).

# CHAPITRE III

## PHÉNOLS-QUINONS

Syn. : *Oxyquinons.*

Quand on traite par la potasse les dérivés bromés des quinons, on oxyde le produit, le brome est éliminé et, suivant le nombre des molécules de brome substituées dans le quinon, on obtient les oxyquinons, dioxyquinons, trioxyquinons et ainsi de suite.

On peut encore partir des dérivés amidés, diamidés des phénols que l'on oxyde par diverses méthodes.

Il y a lieu, évidemment, de tenir compte de la nature du quinon qui se retrouve dans les dérivés en question, lesquels réunissent à la fonction quinon, la fonction phénol unique ou multiple.

L'oxyquinon proprement dit, dérivé comme nous venons de l'indiquer du quinon ordinaire (ou phénolique) $C^{12}H^4O^4$ n'est pas connu, et le corps décrit sous le nom d'oxyquinon par M. Malin est formé aux dépens de l'acide rufigallique, nous renvoyons ce que nous avons à en dire au livre VII, consacré aux corps dont la constitution est inconnue.

Les premiers types d'oxyquinons et dioxyquinons dérivés des phénols proprement dits ont été décrits par M. Lallemand, puis par M. Carstanjen. Ils se rattachent indifféremment au thymol ou à son isomère le carvacrol, qui tous deux ont donne naissance aux mêmes quinons et hydroquinons (V. p. 559).

Mais les plus importants des composés de ce genre se rencontrent comme on le verra plus loin parmi les oxyanthraquinons qui sont d'une nature un peu différente.

§ I

## OXYTHYMOQUINONS

### Monoxythymoquinon

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{10}O^4(H^2O^2)$.
Atom. . . . $\mathrm{C}^{10}H^{11}(\mathrm{O}H)\mathrm{O}^2$.

Syn. : *Oxythymoquinone.*

On l'obtient quand on traite le thymoquinon monobromé par une solution aqueuse de potasse;

Ou bien, en oxydant par le perchlorure de fer le chlorhydrate de diamidothymol. On opère à l'ébullition.

$$\underbrace{C^{20}H^{11}BrO^{4}}_{\text{Thymoquinon monobromé}} + KHO^{2} = \underbrace{C^{20}H^{12}O^{6}}_{\text{Oxythymoquinon}} + KBr.$$

**Propriétés.** — Cristaux écarlates, rhomboédriques, fusibles à + 187°. Soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il se sublime assez facilement.

**Dérivés.** — Il se forme avec les alcalis des combinaisons très solubles. L'éther iodhydrique fournit un éther mixte éthylique.

La réduction par l'acide chlorhydrique et l'étain donne naissance à un *oxythymohydro-quinon* (M. Lallemand, M. Carstanjen).

## Dioxythymoquinon

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{8}O^{4}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$.
Atom. . . . $C^{10}H^{10}(OH)(OH)O^{2}$.

Syn. *Dioxythymoquinone.*

Quand on soumet à l'action de la potasse le thymoquinon dibromé, au lieu du composé monobromé, on obtient le dioxythymoquinon que l'on recristallise dans l'alcool (M. Carstanjen).

Ce corps, oxydé par le perchlorure de fer, laisse déposer des paillettes jaunes, répondant à la formule $C^{20}H^{10}O^{8}$. Ce corps a été désigné sous le nom de *thymodiquinon.*

---

## OXYANTHRAQUINONS

Toutes les théories, comme toutes les formules de constitution adoptées pour représenter l'anthracène et l'anthraquinon, font prévoir un grand nombre d'oxyanthraquinons. Ces composés, variables comme atomicité, sont toujours de fonction semblable, à savoir phénols ou alcools multivalents et acétones ou quinons (V. Généralités).

Leur importance comme matières colorantes est connue de tout le monde ; nous nous bornerons à remarquer, à ce propos, que les propriétés tinctoriales peuvent varier du tout au tout, dans un même groupe de corps isomères.

Citons le groupe des dioxyanthraquinons, qui comprend une dizaine de composés isomères, au nombre desquels se trouve l'alizarine. L'alizarine seule est

douée, au degré que l'on sait, du pouvoir tinctorial; les autres isomères s'en distinguent nettement déjà par ce seul caractère.

A mesure que l'oxygène augmente, la fonction phénolique se multiplie, la fonction acétonique ou quinonique restant invariable; de là une classification naturelle qui nous conduira à consacrer un paragraphe à chacun des groupes suivants.

§ II. Monooxyanthraquinons $C^{28}H^8O^6$. Phénols-acétones.
On en connaît deux.

§ III. Dioxyanthraquinons $C^{28}H^8O^8$. Diphénols-acétones.
On en a distingué dix isomères.

§ IV. Trioxyanthraquinons $C^{28}H^8O^{10}$. Triphénols-acétones.
Six sont connus.

§ V. Tétraoxyanthraquinons $C^{28}H^8O^{12}$. Tétraphénols-acétones.
Trois ont été décrits.
Il n'y a pas actuellement de pentaoxyanthraquinon.

§ VI. Hexoxyanthraquinons $C^{28}H^8O^{16}$.
Le groupe est représenté par l'acide rufigallique.

En tout : vingt-deux oxyanthraquinons; mais il est bon de remarquer dès à présent que dans cette longue liste figurent certains corps dont l'individualité chimique est loin d'être à l'abri de toute contestation.

§ II

## MONOXYANTHRAQUINONS

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots & C^{28}H^8O^6 \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^3.OH().\end{cases}$$

On en connaît deux : l'oxyanthraquinon ordinaire et l'érythroxyanthraquinon.

### Oxyanthraquinon

Syn. : *Oxyanthraquinone*.

MM. Glaser et Caro l'ont d'abord signalé dans les produits secondaires de la fabrication de l'alizarine, mais il a été surtout étudié par MM. Graebe et Liebermann.

L'oxyanthraquinon prend naissance dans un grand nombre de réactions, comme

l'action de la potasse fondante sur le bromoanthraquinon, en évitant d'élever la température.

On peut encore substituer l'acide sulfoconjugué de l'anthraquinon à son dérivé monobromé, ou enfin chauffer avec de l'acide phtalique anhydre et de l'acide sulfurique différents phénols, comme l'ont montré MM. Baeyer et Caro.

Pour le préparer au moyen de l'alizarine artificielle, M. Willegerodt conseille de dissoudre l'alizarine dans la potasse, de manière à former l'alizarate neutre. Le produit, évaporé au bain-marie, est ensuite épuisé par l'alcool, jusqu'à coloration violette. Cette solution alcolique fournit un résidu que l'on dissout dans l'eau et que l'on décompose par un acide.

L'oxyanthraquinon se sépare impur, on le fait recristalliser dans l'acide acétique.

**Propriétés.** — Lamelles ou aiguilles d'un jaunes citron, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Il fonctionne comme un acide monobasique et décompose les carbonates.

Il se dissout dans l'acide sulfurique avec coloration rouge.

L'oxyanthraquinon ne teint pas le coton mordancé.

Maintenu au contact de la potasse fondue, il se transforme en alizarine.

**Dérivés.** — Les sels alcalins et ceux de baryte et de plomb sont solubles. Le sel de baryte cristallise en aiguilles jaunes.

L'*éther acétique* saturé contient une seule molécule acétique. Il cristallise en aiguilles fusibles à + 158°.

## Érythroxyanthraquinon

Syn. : *Érythroxyanthraquinone.*

MM. Baeyer et Caro, dans la réaction ci-dessus indiquée pour préparer l'oxyanthraquinon au moyen du phénol, de l'acide salicylique ou de l'anisol, chauffés avec de l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique, ont constaté la formation d'un isomère, cristallisant en aiguilles rouges, fusibles à + 180°.

C'est l'érythroxyanthraquinon.

Il se distingue de l'oxyanthraquinon par sa solubilité, dans l'alcool bouillant; et aussi par le spectre d'absorption de la solution sulfurique, qui diffère de celui de l'oxyanthraquinon.

§ III

# DIOXYANTHRAQUINONS

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^8O^8$

Atom. . . . . $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}(OH)()\\OH()\end{matrix}\right.$ ou $C^6H^3(OH)()\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^3(OH)()$

Syn. : *Dioxyanthraquinones.*

On en a décrit dix modifications isomériques, qui sont :

Alizarine
Quinizarine
Purpuroxanthine } Qui peuvent se représenter par la formule

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}OH()\\OH()\end{matrix}\right.$$

Anthrarufine
Acide anthraflavique
— isoanthraflavique
Métabenzodioxyanthraquinon } Répondraient à la seconde des formules rationnelles ci-dessus.

Acide frangulique
Isoalizarine.

Leur constitution, à tous, est loin d'être définitivement connue ; ce qu'on sait de plus certain, c'est qu'ils fonctionnent comme des diphénols-quinons (V. p. 609), la fonction quinon étant ici voisine si ce n'est identique avec les acétones.

## Alizarine

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^8O^8$

Atom. . . . $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle (_1)C^6H^2(OH)(_2)(OH)(_3).$

C'est le principe colorant de la racine de garance (*Rubia tinctorum*), dans laquelle Robiquet et Collin l'ont découverte, en 1826.

Toutefois, son histoire chimique ne s'est complétée que depuis les mémorables travaux de MM. Graebe et Liebermann, en 1868, qui ont servi de point de départ au développement rapide de l'une des branches les plus remarquables de l'industrie chimique.

Enfin, les observations de M. Perkin ont établi définitivement l'identité de l'alizarine artificielle avec le produit de la garance.

**Préparation.** — *Synthèse.* Par voie synthétique, l'alizarine se forme, à partir de l'anthracène, en passant par l'anthraquinon, et cette formation constitue une méthode générale pour la production des composés de ce genre. En somme, cela revient à une oxydation qui peut s'effectuer de différentes manières.

MM. Graebe et Liebermann ont indiqué deux procédés :

1° La fusion potassique du dibromoanthraquinon.

$$\underbrace{C^{28}H^{6}Br^{2}O^{4}}_{\text{Dibromoanthraquinon}} + 2(KHO^{2}) = \underbrace{C^{28}H^{8}O^{8}}_{\text{Alizarine}} + 2(KBr)$$

2° La décomposition, par deux ou trois parties de potasse ou de soude fondante, de l'acide sulfoconjugué de l'anthraquinon.

Il se forme d'abord de l'oxyanthraquinon, et en prolongeant l'action de la potasse, on arrive à l'alizarine.

$$C^{28}H^{8}O^{4}.S^{2}O^{6} + 4(NaHO^{2}) = C^{28}H^{6}Na^{2}O^{8} + S^{2}Na^{2}O^{6} + 2(H^{2}O^{2}) + H^{2}.$$

Le résultat de la réaction est un alizarate de soude, composé violet que l'on traite par un acide, pour mettre l'alizarine en liberté.

Ces réactions, légèrement modifiées, sont la base de la fabrication industrielle. Le produit commercial contient, en même temps que l'alizarine, divers isomères de ce produit et, en outre, plusieurs trioxyanthraquinons.

3° On peut aussi effectuer directement l'oxydation de l'anthraquinon par la potasse en opérant en liqueur alcoolique (M. Wartha).

4° D'autre part, MM. Baeyer et Caro ont fait voir que la pyrocatéchine, ou le gaïacol, peuvent se changer en alizarine quand on les chauffe à $+140°$, avec de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique.

Cette formation est intéressante au point de vue théorique, elle tend à établir des relations entre l'alizarine et la pyrocatéchine.

5° L'alizarine peut encore se former à partir des dérivés nitrés ou amidés de l'anthraquinon (MM. Boettger et Petersen).

6° Le traitement de l'acide rufigallique par l'amalgame de sodium fournit une substance violacée (alizarate de soude) que l'acide chlorhydrique décompose en donnant de l'alizarine (M. O. Widmann).

7° Enfin l'alizarine résulte encore de la décomposition de l'*acide rubérythrique*, glucoside contenu dans la racine de garance.

Cette décomposition a lieu sous l'influence des acides ou sous celle des ferments (V. p. 701). Elle nous mène à la préparation ancienne de l'alizarine, au moyen de la racine de garance, c'est-à-dire par analyse.

Elle s'effectuait en épuisant la garance, à chaud, au moyen d'une solution d'alun. Par le refroidissement, il se dépose un précipité brun rouge, que l'on traite à chaud par l'acide chlorhydrique étendu, puis on dissout dans l'alcool bouillant.

L'évaporation de la liqueur alcoolique laisse un mélange d'alizarine et de *purpurine*. On enlève la purpurine avec une solution bouillante d'alun, et le résidu, dissous dans l'éther, fournit une cristallisation d'alizarine.

Un autre procédé consiste à traiter la racine de garance par l'acide sulfurique concentré, à la température de $+100°$ environ.

On lave ensuite, et l'on obtient le charbon sulfurique (*alizari des teinturiers*) connu aussi sous le nom de *garancine*.

L'acide sulfurique n'a pas détruit l'alizarine, et il suffit de chauffer avec précaution pour la séparer par sublimation.

Quel que soit le procédé qui ait servi à la fabrication industrielle de l'alizarine, le produit n'est pas pur.

L'alizarine de la garance ne contient guère autre chose que de la purpurine (environ 30 pour 100) comme substance étrangère, et nous avons déjà dit comment on peut les séparer par l'éther.

M. Rosensthiel se contente de chauffer le produit, vers 200°, dans des cylindres de cuivre, pendant sept heures, avec une solution alcaline. La purpurine est détruite en premier lieu, et l'alizarine est ensuite facile à purifier par cristallisation dans l'alcool.

La purification de l'alizarine artificielle est un peu plus complexe.

Il faut d'abord dissoudre dans la soude, qui élimine l'anthracène et l'anthraquinone et autres impuretés.

La solution sodique est ensuite saturée par l'acide carbonique qui précipite un mélange d'alizarine et d'alizarate de soude (M. Auerbach), mais pour avoir l'alizarine exempte de purpurine et d'oxyanthraquinon, il faut, suivant MM. Liebermann et Troschke, réitérer trois fois au moins le traitement à la soude, et finalement faire bouilir avec l'eau de baryte en excès, pour séparer l'alizarine à l'état de pureté.

**Propriétés.** — Cristallisée dans l'éther, l'alizarine est en paillettes jaunes, assez semblables à l'or mussif, et qui retiennent de l'eau de cristallisation qu'elles perdent à + 100°.

Cristallisée dans l'alcool, ou autres dissolvants, elle est ordinairement anhydre et en petits cristaux prismatiques.

Sublimée, elle est en aiguilles jaunes et longues, avec reflets rouges, elle est fusible vers + 290° (MM. Claus et Willgerodt).

L'alizarine est peu soluble dans l'eau, même bouillante. Il faut environ 3000 parties d'eau à l'ébullition pour dissoudre une partie d'alizarine.

Elle est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. A la température de + 12°, une partie d'alizarine se dissout dans 160 parties d'éther et dans 212 d'alcool.

Elle se dissout bien dans le sulfure de carbone, l'acide acétique et la glycérine.

Chauffée avec précaution, l'alizarine émet des vapeurs qui, dans la région moyenne du spectre, produisent des raies d'absorption sensiblement équidistantes.

En solution éthérée, l'absorption est surtout prononcée dans la région du bleu.

**Réactions.** — L'alizarine se combine aux alcalis, et les dissolutions de ce genre sont fortement colorées en rouge pourpre.

L'acide sulfurique la dissout également avec coloration rouge, et, par addition d'eau, l'alizarine reparaît inaltérée.

C'est donc un corps très stable, ainsi, du reste, que cela résulte de son mode de préparation.

Chauffée avec du zinc en poudre, elle se réduit et repasse à l'état d'anthracène (MM. Graebe et Liebermann).

Réduite en solution alcaline par le protochlorure d'étain, elle fournit de l'oxyantraquinon (MM. Liebermann et Fischer).

L'acide sulfurique fumant transforme, à chaud, l'alizarine en dérivé sulfoconjugué, soluble dans l'eau avec coloration jaune. Ce dérivé, fondu avec la potasse, régénère l'alizarine exempte de purpurine (MM. Graebe et Liebermann).

La solution sulfurique d'alizarine, traitée par l'acide nitreux, laisse déposer de l'anthraquinon, quand on l'étend d'eau.

L'oxydation, au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, fournit de la purpurine.

L'acide nitrique fumant donne de la nitropurpurine (M. de Lalande).

L'action prolongée de l'acide nitrique désagrège l'alizarine en formant de l'acide phtalique et de l'acide oxalique.

Quand on chauffe l'alizarine à + 135°, avec de l'acide sulfurique et de la glycérine, il se produit une matière colorante bleue dont la nature n'est pas encore complètement élucidée. Ce *bleu d'alizarine*, ou *bleu d'anthracène*, découvert en 1877 par M. Prud'homme, se produit encore plus facilement avec le mélange de nitroalizarine connu commercialement sous le nom d'*orange d'alizarine*. L'hydrogène naissant réduit le bleu d'anthracène en une matière presque incolore qui bleuit à nouveau au contact de l'air. Il devient donc possible de monter des cuves au moyen de ce bleu, à peu près comme cela se passe pour l'indigo, avec lequel il entre en concurrence.

Récemment ce bleu d'alizarine a été étudié par M. Graebe qui représente sa formation par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{28}H^{7}(AzO^{4})O^{8}}_{\text{Nitroalizarine}} + C^{6}H^{8}O^{6} = \underbrace{C^{34}H^{9}AzO^{8}}_{\text{Bleu d'alizarine}} + 3(H^{2}O^{2}) + O^{4}$$

**Éthers.** — En qualité de phénol diatomique, l'alizarine peut donner des éthers diacides.

L'*éther diacétique* (M. Schrödter, M. Perkin) est en cristaux tabulaires, fusibles vers + 160°.

L'*éther méthylique* est en aiguilles jaunes, assez semblables à celles de l'alizarine elle-même. Il n'a pas de propriétés tinctoriales.

Il ne faut pas le confondre avec son isomère la *méthylalizarine* de M. Fischer, qui s'obtient au moyen de la méthylanthraquinone.

Elle se comporte à la manière de l'alizarine et teint comme elle les tissus mordancés.

L'*éther éthylique* ressemble beaucoup à l'éther méthylique (M. Schunk).

Enfin on a dérivé de l'acide anthraquinone-carbonique un *acide alizarine-carbonique*, formant une laque rouge avec l'alun, et qui se change en acide trimellique sous l'influence de l'acide azotique (M. Hammerschlag).

## DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION

**Monochloroalizarine** $C^{28}H^7ClO^8$ (M. Diehl).

S'obtient en traitant l'alizarine en solution sulfocarbonique, par un courant de chlore gazeux.

Belles aiguilles rouges, sublimables, fusibles à $+246^0$, solubles dans l'eau bouillante.

C'est une matière colorante dont les propriétés sont voisines de celles de l'alizarine, toutefois les teintes sont plus orangées qu'avec l'alizarine ordinaire.

**Dichloroalizarine** $C^{28}H^6Cl^2O^8$ (M. Diehl).

Elle se prépare en soumettant l'alizarine à l'action ménagée du perchlorure d'antimoine.

Écailles rouge orangé, fusibles à $+210^0$.

Très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine. Teint les tissus mordancés à l'alumine en orangé.

**Tétrachloroalizarine** $C^{20}H^4Cl^4O^8$ (M. Diehl).

On l'obtient par l'action prolongée du perchlorure d'antimoine sur l'alizarine, à $+100^0$. On fait recristalliser dans un mélange d'alcool et de benzine.

Poudre cristalline brunâtre, fusible à $+260^0$.

Insoluble dans l'eau, soluble dans les autres dissolvants, elle est dépourvue de propriétés tinctoriales.

**Monobromoalizarine** $C^{28}H^7BrO^8$ (M. Perkin).

Se produit quand on chauffe l'alizarine à $+170^0$ avec une solution de brome dans le sulfure de carbone. Ou par la fusion potassique de la tribromoanthraquinone, en opérant vers $+180^0$. On fait recristalliser dans l'acide acétique.

Petites écailles, d'un brun-cachou, fusibles à $+280^0$.

Elle teint comme l'alizarine.

**Dibromoalizarine** $C^{28}H^6Br^2O^8$. — On l'obtient en chauffant l'alizarine avec deux parties de brome et un peu d'iode.

On fait cristalliser dans l'acide acétique.

Aiguilles brun rouge, fusibles à $+170^0$. Solubles dans le sulfure de carbone, le chloroforme et l'acide acétique.

Teint en orangé vif les tissus mordancés d'alumine.

**Tétrabromoalizarine** $C^{28}H^4Br^4O^8$. — C'est le produit qui résulte de l'action du bromure d'iode en excès sur l'alizarine. On purifie par cristallisation répétées dans l'acide acétique.

Elle n'a pas sensiblement de propriétés tinctoriales.

**Nitroalizarine** $C^{28}H^7(AzO^4)O^8$.

En 1874, M. Strobel remarqua que, sous l'influence des vapeurs nitreuses, les étoffes teintes par l'alizarine se colorent en orangé très vif et très solide. Tel fut le point de départ d'études ultérieures de M. Perkin, ainsi que de MM. Rosenstiehl, Caro et Grawitz, desquelles il résulte qu'il y a trois nitroalizarines isomères.

Cette isomérie a été établie principalement par les recherches de M. Caro.

M. Perkin prépare la nitroalizarine en faisant agir l'acide nitrique sur l'éther diacétique de l'alizarine.

Quand on la chauffe avec de l'acide sulfurique, elle passe à l'état de purpurine, ce qui la distingue des nitroalizarines isomères.

Par réduction, elle donne de l'*amidoalizarine* (V. plus loin).

M. Rosenstiehl soumet l'alizarine commerciale, réduite en bouillie dont on a tapissé l'intérieur de grands flacons de verre, à l'action des vapeurs nitreuses. On enlève ensuite l'alizarine inattaquée, au moyen de la soude caustique, dans laquelle la combinaison sodique de la nitroalizarine est insoluble.

M. Grawitz traite l'alizarine par un mélange d'acides sulfurique et nitrique.

M. Caro ajoute peu à peu 3 parties d'acide nitrique ($D=1,38$) à une solution de 4 parties d'alizarine dans 40 parties d'acide acétique cristallisable, puis il chauffe doucement vers $+40°$.

Les nitroalizarines constituent des mélanges cristallins, de couleur orangée, à reflets verts, fusibles vers $+230°$.

Les composés obtenus par les procédés de MM. Rosenstiehl, Grawitz ou Caro, portent dans le commerce le nom d'*orange d'alizarine*. Elles teignent en orange les tissus mordancés d'alumine.

Chauffées avec de la soude et un réducteur, elles fournissent le *brun d'alizarine.*

**Alizarinamide** $C^{28}H^9AzO^6$.

On la prépare en traitant l'alizarine par l'ammoniaque vers 150°-200°.

Elle cristallise en aiguilles brunes, fusibles à $+260°$ (V. AMIDES).

## Quinizarine

On a indiqué déjà (V. p. 602) les circonstances dans lesquelles la quinizarine prend naissance quand on fait réagir l'acide phtalique sur l'hydroquinon en présence de l'acide sulfurique.

MM. Baeyer et Caro l'ont également vue se former quand on substitue à l'hydroquinon un composé quelconque capable de fournir l'acide sulfoconjugué de l'hydroquinon (acide quinique, etc.).

La quinizarine, oxydée par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, donne naissance à la purpurine.

Nous avons dit, dans les GÉNÉRALITÉS, que MM. Baeyer et Caro la considèrent comme une phtaléine de l'hydroquinon.

Enfin MM. Liebermann et Gisel ont obtenu, par réduction au moyen de l'acide iodhydrique, de l'*hydroquinizarine* qui fonctionnerait comme dialcool-diphénol :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C.OH \\ | \\ C.OH \end{matrix} \right\rangle C^6H^2.(OH)^2,$$

et, en réduisant plus profondément, un corps peu étudié jusqu'à présent, le *quinizarol*,

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH.OH \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2;$$

puis, finalement, un composé cristallisable, fusible à +99°, envisagé par les auteurs en question comme l'*hydroquinon de l'hydrure d'anthracène*, et répondant à la formule atomique

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2.$$

## Purpuroxanthine

Existe toute formée dans la garance, mais s'obtient facilement par l'action des agents réducteurs sur la purpurine.

C'est une matière jaune, dont les propriétés tinctoriales sont presque nulles. Soluble dans l'alcool et la benzine, elle peut être sublimée sans altération.

## Acide anthraflavique

Syn. : *Anthraflavone*-β.

Ce corps, entrevu par M. Schunk, en 1871, dans les produits secondaires de la fabrication de l'alizarine artificielle, a été ensuite étudié par M. Liebermann, puis par M. Perkin. C'est ce dernier chimiste qui l'a, pour la première fois, obtenu à l'état de pureté, et lui a assigné sa formule véritable. Ses travaux, confirmés ultérieurement par ceux de M. Auerbach et de M. Rosensthiel (qui désigne ce corps sous le nom d'*anthraflavone*-β), ont définitivement placé l'acide anthraflavique au nombre des isomères de l'alizarine.

On peut l'extraire de l'alizarine commerciale en transformant en sel de baryum, faisant cristalliser à plusieurs reprise le sel de barytique et décomposant finalement par l'acide chlorhydrique (M. Perkin).

Un autre procédé consiste à partir de l'anthraflavone de MM. Barth et Senhofer, dans laquelle MM. Schunk et Römer ont pu distinguer nettement trois isomères de l'alizarine, savoir : l'acide anthraflavique, qui en représente environ les trois quarts, c'est le produit principal, puis la métabenzodioxyanthraquinone et l'anthrarufine (V. p. 722).

Pour extraire l'acide anthraflavique de l'anthraflavone, on traite par l'eau de

baryte qui dissout l'acide anthraflavique et la métabenzodioyanthraquinone; on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique et on enlève la métabenzodioxyanthraquinone au moyen de la benzine, qui ne touche pas à l'acide anthraflavique (MM. Schunk et Römer).

**Propriétés.** — Aiguilles anhydres, d'un jaune tirant sur l'orangé.

Insoluble dans la benzine, peu soluble dans l'alcool. Se dissout un peu mieux dans l'acide acétique et dans l'acide sulfurique.

C'est un acide bibasique.

Le sel de sodium cristallise facilement, ce qui permet de le séparer des sels de sodium, de l'acide isoanthraflavique, ou de la métabenzodioxyanthraquinone, qui cristallisent difficilement.

Le sel de baryum se dissout dans l'eau bouillante.

**Éthers.** — Les éthers diacétique, dibenzoïque et diéthylique ont été préparés.

**Dérivés.** — Par substitution, le dérivé le mieux connu est l'acide tétrabromoanthraflavique $C^{28}H^{4}Br^{4}O^{8}$ (MM. Schunk et Römer).

## Acide isoanthraflavique

MM. Schunck et Römer l'ont caractérisé dans les produits accessoires de la fabrication de l'alizarine brute artificielle (obtenue au moyen de l'acide disulfoanthraquinonique). D'après M. Caro, on peut avoir alors deux acides sulfoconjugués distincts, dont l'un donne l'acide anthraflavique et l'autre l'acide isoanthraflavique.

**Propriétés.** — Paillettes brillantes, ou longues aiguilles d'un jaune d'or, retenant une molécule d'eau de cristallisation qui se sépare à + 150°.

**Réactions.** — Elles se rapprochent de celles de l'acide anthraflavique; toutefois les caractères suivants permettent de distinguer ces deux corps.

L'acide isoanthraflavique cristallise avec une molécule d'eau ; l'acide anthraflavique cristallise anhydre.

L'acide isoanthraflavique est facilement soluble dans l'eau de baryte, ses solutions alcalines sont d'un rouge foncé, et la potasse fondante le transforme en anthrapurpurine ;

Tandis que l'acide anthraflavique, insoluble à froid dans l'eau de baryte, se dissout dans les lessives alcalines en les colorant en jaune rougeâtre et, par la potasse en fusion, se transforme en flavopurpurine.

Enfin la solution sulfurique d'acide isoanthraflavique est rouge, celle d'acide anthraflavique est jaune.

Le sel de baryum cristallise difficilement.

**Dérivés.** — Comme dérivés éthérés on a décrit :
L'*éther diacétique* et l'*éther diéthylique*.

Par substitution on a préparé :
L'*acide tétrabromoisoanthraflavique* (MM. Schunck et Römer).

## Métabenzodioxyanthraquinone

On a vu plus haut que cette substance a été découverte dans l'anthraflavone par MM. Schunck et Römer, à la suite des travaux de M. Rosensthiel. On a dit aussi qu'on la sépare de l'acide anthraflavique au moyen de la benzine.

**Propriétés.** — Aiguilles jaunes, réfringentes, fusibles à + 293°.
Soluble dans l'alcool et l'acide acétique, dans la benzine, l'éther et le chloroforme.
Les sels de baryum et de calcium peuvent cristalliser.
La potasse fondante donne de l'isopurpurine.

**Dérivés.** L'*éther diacétique* cristallise en aiguilles jaune pâle, fusibles vers + 293° (MM. Schunck et Römer).

## Anthrarufine

MM. Schunck et Römer l'ont tirée de la partie de l'anthraflavone qui ne se dissout pas dans l'eau de baryte. Il suffit de sublimer ce produit avec précaution, aux environs de 130°, pour avoir des aiguilles d'anthrarufine.
MM. Lieberman et Boeck l'ont obtenue en partant de l'anthracène.

**Propriétés.** — Cristaux tabulaires jaunes, appartenant au système quadratique.
Point de fusion : + 280°.
Insoluble dans l'eau, elle se dissout difficilement dans l'alcool, l'éther, la benzine ou le sulfure de carbone.
Elle est plus soluble dans le chloroforme.

**Réactions.** — En solution sulfurique, elle donne une couleur rouge cramoisi d'une remarquable intensité.

Les solutions de ce genre, même au $\frac{1}{10\,000\,000}$, présentent la couleur rouge et dans le spectre d'absorption montrent deux bandes très nettes.
La présence de traces d'acide nitrique ou nitreux empêche le caractère de se manifester.

La potasse fondante fournit de l'*oxyanthrarufine*, isomère avec la purpurine.

**Éthers.** — Comme dérivés éthérés, on connaît l'*éther diacétique*, fusible à + 245°.

## Acide frangulique

Provient du dédoublement de la franguline (M. A. Faust).

**Propriétés.** — Petits prismes fusibles à + 254°.

Retient $\frac{3}{2}$ ($H^2O^2$) en cristallisant.

Insoluble dans l'eau, le chloroforme et la benzine, soluble dans l'alcool et l'éther. Les solutions alcalines sont rouges.

Chauffé avec la poudre de zinc, ce corps fournit de l'anthracène.

**Dérivés.** Comme dérivés on a décrit :

Un *éther diacétique*, qui cristallise en prismes rectangulaires obliques, fusibles à + 184°.

Un *acide dibromofrangulique* : cristaux aiguillés rougeâtres (M. A. Faust).

## Isoalizarine.

Ce composé, dont l'individualité chimique n'est pas à l'abri de toute contestation, a été décrit par M. Rochleder comme le plus abondant des isomères de l'alizarine contenus dans la garance.

Mais l'étude est fort incomplète et aucun des caractères connus n'est suffisant pour séparer définitivement cette espèce chimique, de la purpuxoranthine par exemple.

## Chrysazine

On peut le préparer synthétiquement, à partir de l'anthracène, en passant par le chrysazol (V. p. 652), que l'on transforme en éther diacétique ; cet éther est oxydé ensuite pour passer à l'éther diacétique de la chrysazine, que l'on isole par un traitement à la potasse, suivi d'une précipitation par un acide (MM. Liebermann et Giesel).

**Propriétés.** — Cristallisée dans l'alcool, la chrysazine est en aiguilles d'un beau rouge, fusibles à + 192°.

L'acide nitrique la transforme en *acide chrysamique*, identique avec celui que l'on retire de l'aloès.

L'*éther diacétique* est en aiguilles jaunâtres, fusibles à + 232°.

# TRIOXYANTHRAQUINONS

Formules { Équiv. $C^{28}H^{8}O^{10}$
Atom. $C^6H^4\langle {CO \atop CO} \rangle C^6H \langle {OH() \atop {OH() \atop OH()}}$

ou bien $C^6H^3OH()\langle {CO \atop CO} \rangle C^6H^2 \langle {OH(). \atop OH().}$

Syn. *Trioxyanthraquinones.*

Six isomères ont été décrits :

Purpurine, Anthragallol } qui sont représentés par la première formule.

Isopurpurine, Flavopurpurine, Oxychrysazine, Oxyanthrarufine } Paraissent correspondre au second type, dans lequel les trois fonctions phénoliques sont divisées en deux groupes distincts.

Tous ces corps jouissent de propriétés tinctoriales marquées

## Purpurine

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{10}$
Atom. . . . $C^6H^4\langle {CO \atop CO} \rangle C^6H \langle {OH(^1) \atop {OH(^2) \atop OH(^4)}}$

Découverte par Robiquet et Collin, dans la racine de garance, où elle se rencontre en même temps que l'alizarine,

Elle a été successivement étudiée par un grand nombre de chimistes.

La synthèse en a été réalisée par M. de Lalande au moyen de l'antraquinon tribromé, fondu avec de la potasse.

$$\underbrace{C^{28}H^5Br^3O^4}_{\text{Tribromo anthraquinon}} + 3(KHO^2) = \underbrace{C^{28}H^8O^{10}}_{\text{Purpurine}} + 3(KBr)$$

**Préparation.** — Les alizarines commerciales contiennent toujours de la purpurine, et nous avons indiqué déjà plus haut divers modes de séparation qui peuvent servir à la préparer.

En partant directement de la racine de garance on peut, par un traitement à l'acide sulfureux, à la température ambiante, obtenir une solution jaunâtre qu'on

additionne ensuite de deux ou trois centièmes d'acide chlorhydrique, puis on chauffe à + 60° environ. On obtient de la sorte un précipité rougeâtre, exempt d'alizarine (M. E. Kopp) : c'est la purpurine commerciale.

Elle est encore mêlée de différents isomères, dont on la sépare ou bien par sublimation (MM. Schutzenberger et Schiffert), ou bien en mettant à profit l'insolubilité relative de la purpurine dans l'alcool à 85° centésimaux. On termine en faisant cristalliser dans l'alcool bouillant.

**Propriétés.** — Prismes d'un jaune virant sur le rouge, qui se subliment vers 250° en se décomposant en partie.

La purpurine se dissout un peu mieux que l'alizarine dans l'eau et l'alcool. Elle se dissout également dans l'éther, la benzine, la glycérine, l'acide acétique, etc.

La solution alcaline de purpurine est d'un rouge pourpre qui se distingue nettement de la nuance presque bleue que produit l'alizarine dans les mêmes circonstances.

La laque d'alumine est d'un rouge vif, sans reflets bleus.

Chauffée avec du zinc en poudre, la purpurine donne de l'anthracène (MM. Graebe et Liebermann). Cette réaction, combinée avec les dosages de MM. Schutzenberger et Schiffert, a fixé la formule de la purpurine.

**Dérivés.** — Le *purpurate de soude* peut s'obtenir cristallisé en saturant la purpurine en liqueur alcoolique, puis ajoutant un peu d'éther pour provoquer la cristallisation.

Ordinairement on obtient les combinaisons alcalines en masses foncées, presque noires.

Les combinaisons des métaux terreux sont insolubles.

Quand on chauffe à + 90° la purpurine avec de l'ammoniaque en excès, on obtient un produit qui cristallise dans l'alcool en présentant l'aspect de la murexide, c'est la *purpuramide* de M. Schutzenberger, *purpuréine* de M. Stenhouse.

L'acide nitrique la transforme en dérivé nitré, cristallisant en prismes écarlates, qui déflagre quand on le chauffe.

## Anthragallol

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{10}$,
Atom. . . . $C^6H^4{<}(CO)_2{>}C^6H(OH)^{(2)}(OH)^{(3)}(OH)^{(4)}$ — $C^6H^4$—CO(1)—CO—$C^6H$—OH(2), OH(3), OH(4) }

M. Seuberlich l'a obtenu en faisant agir l'acide sulfurique sur un mélange d'acide gallique et benzoïque, ou encore sur un mélange d'acide phtalique et de pyrogallol.

L'anthragallol est purifié par cristallisation dans l'alcool mêlé d'acide acétique.

**Propriétés.** — Cristaux sublimables vers + 290° (sans fusion préalable). Peu soluble dans l'eau, le chloroforme et le sulfure de carbone.

**Réactions.** — L'amalgame de sodium paraît le ramener à l'état d'alizarine.

L'anthragallol, en solution alcoolique, donne un précipité brun violet avec l'acétate de plomb.

**Dérivés.** — L'anhydride acétique fournit un *éther triacétique,* en aiguilles jaune clair, fusibles à + 175°.

C'est donc bien un phénol trivalent.

## Flavopurpurine

C'est un dérivé de l'acide anthraflavique, qui lui donne naissance par fusion potassique (MM. Schunck et Römer).

**Propriétés.** — Aiguilles anhydres, d'un jaune d'or. Soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

**Dérivés.** — On a obtenu les éthers *diacétique, dibenzoïque* et *triacétique* de la flavopurpriue, ainsi que la *tribromo flavopurpurine.* Aiguilles jaunes, fusibles à + 284°.

## Isopurpurine

Syn. : *Anthrapurpurine.*

Ce corps présente, vis-à-vis l'acide isoanthraflavique, les mêmes relations que la flavopurpurine à l'égard de l'acide anthraflavique.

Tous les deux se rencontrent, en proportion notable, dans le produit désigné dans le commerce sous le nom d'*alizarine* à *nuance jaune.*

Elle donne également naissance à un *éther triacétique* (M. Perkin).

## Oxychrysazine

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{10}$.
Atom. . . . $C^{14}H^{5}(OH)^{3}O^{2}$.

Quand on chauffe la chrysazine avec de la potasse, on obtient une masse bleuâtre, que les acides décomposent en précipitant une matière que l'on fait cristalliser dans l'alcool : c'est l'oxychrysazine, isomère de la purpurine.

Elle s'en distingue par la couleur bleue de sa solution alcaline, et par l'absence des bandes d'absorption, si caractéristiques pour la purpurine.

**Dérivés.** — L'*éther triacétique* est en aiguilles jaune clair, fusibles à + 19°5 (M. Liebermann).

### Oxyanthrarufine

La fusion potassique, effectuée sur l'anthrarufine, donne naissance à l'oxyanthrarufine (MM. Liebermann et Boeck).

§ V

## TÉTRAOXYANTHRAQUINONS

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^8O^{12}$.
Atom. . . . $C^{14}H^4(OH)^4O^2$.

Syn. : *Tétraoxyanthraquinones.*

Trois sont connus actuellement :

Anthrachrysone.

Rufiopine.

Oxypurpurine.

Ces deux dernières, peu connues et de constitution indéterminée, sont moins intéressantes que l'anthrachrysone.

La fonction tétraphénolique probable, n'a pas encore été suffisamment appuyée par la préparation d'éthers tétracides.

### Anthrachrysone

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^8O^{12}$.
Atom. . . . $C^6H^2(HO)^2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^2.(OH)^2$.

La découverte en a été faite par MM. Barth et Senhofer, dans les produits de la décomposition pyrogénée de l'acide dioxybenzoïque ; mais il est plus avantageux de chauffer l'acide dioxybenzoïque à + 130° environ, avec quatre parties d'acide sulfurique. On élimine l'acide sulfurique par l'eau, et on fait recristalliser le produit.

**Propriétés.** — Flocons cristallins d'un jaune pur, fusibles à + 320°.

Peu soluble dans l'alcool et moins encore dans l'éther, la benzine, le toluène, insoluble dans le sulfure de carbone et les acides minéraux étendus.

Soluble dans l'acide acétique cristallisable.

**Réactions.** — L'anthrachrysone jouit de propriétés acides.

Par distillation avec le zinc en poudre, elle fournit de l'anthracène.

Les sels de baryum et de calcium sont cristallisables, ceux de magnésium, de cuivre et d'argent sont amorphes (MM. Barth et Senhofer).

§ VI

## HEXAOXYANTHRAQUINONS

Formules { Equiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{16}$.
Atom. . . . $C^{14}H^{12}(OH)^{6}O^{2}$.

Syn. : *Hexaoxyanthraquinones.*

L'acide rufigallique est seul connu.

D'après les analogies, on serait porté tout d'abord à le regarder comme un hexaphénol-quinon. Toutefois il n'a été possible d'obtenir, avec l'acide acétique anhydre, que l'éther tétracétique (M. H. Schiff).

### Acide rufigallique

Robiquet l'a découvert, en 1836, dans les produits de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide gallique. La matière finit par prendre une couleur rouge intense, et vers 140° il y a dégagement d'acide sulfureux. On laisse refroidir, et l'on précipite par l'eau, qui sépare une substance brun rouge, en partie cristallisée.

On élimine par lévigation les parties floconneuses. Finalement on isole la matière cristallisée, qui est l'acide rufigallique (Robiquet).

$$\underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{10})}_{\text{Acide gallique.}} = 2(H^{2}O^{2}) \quad \underbrace{+\ C^{28}H^{8}O^{16}}_{\text{Acide rufigallique.}}$$

C'est donc une déshydratation, ou plutôt une éthérification de l'acide gallique. Cette formation est de nature à fournir l'explication de la valeur tétraphénolique et non hexaphénolique de l'acide rufigallique.

Dans ce cas, au lieu d'hexaphénol, il faudrait l'envisager comme un composé à fonction multiple : tétraphénol-acide-éther. On sait, à ce propos, que M. Schiff a proposé de le représenter par la formule suivante :

$$\begin{array}{l} C^{6}H^{2} \begin{cases} CO \\ (OH)^{2} \\ O \end{cases} \\ \qquad\qquad O \\ C^{6}H^{2} \begin{cases} O \\ (OH)^{2} \\ CO \end{cases} \end{array}$$

qui lui assigne la fonction tétraphénol-éther, mais la fonction acide n'est pas représentée. Il est vrai qu'elle est assez obscure dans le produit lui-même.

**Propriétés.** — L'acide rufigallique est en cristaux aiguillés, rhomboédriques

brun violacé. D'après M. Wagner, il est anhydre quand il est cristallisé, et hydraté quand il est à l'état floconneux.

Sublimé, il se présente en aiguilles transparentes, anhydres, d'un jaune rougeâtre.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ou l'éther, il se dissout dans l'acide sulfurique, qu'il colore en rouge. La potasse concentrée ou l'eau de baryte lui donnent une coloration bleue intense.

Il teint les tissus mordancés, mais les nuances sont sans éclat.

**Dérivés.** — Chauffé avec la poudre de zinc il donne un carbure qui offre les caractères de l'anthracène (M. Jaffé).

La fusion potassique a donné à M. Malin un composé présentant la composition de l'*oxyquinone* (V. Livre VII).

Avec le chlorure acétique ou l'anhydride acétique, on obtient un *éther tétracétique*, cristallisable en petits prismes jaunes dans l'acide acétique bouillant.

§ VII

## CHRYSÉZARINE

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^{10}O^{8}$.
{ Atom. . . . $C^{18}H^{10}O^{4}$.

Syn. : *Dioxychrysoquinone*.

Cette substance, qui se place à côté de l'alizarine par sa fonction chimique, tient, par rapport à la chrysoquinone, la place occupée par l'alizarine à l'égard de l'anthraquinone.

Elle a été découverte, en 1875, par MM. Claus et Willgerodt, dans une alizarine artificielle.

**Propriétés.** — Aiguilles très développées, d'un brun foncé, à reflets métalliques. Quand elle est sublimée, cette chrysézarine est en larges aiguilles, d'un jaune orangé.

Le point de fusion est au delà de + 300°.

# LIVRE IV

## ALCOOLS-ACIDES

La chimie organique a déjà classé un grand nombre de corps doués de la double fonction alcool-acide, et la liste s'accroît tous les jours.

Logiquement, nous aurions à nous occuper ici de tous les corps qui possèdent cette double fonction, mais procéder de la sorte serait, en réalité, empiéter sur l'étude des acides, car il n'y a pas de parité à établir entre le développement de nos connaissances relativement à l'une et à l'autre fonction envisagées comme se superposant dans un même corps.

Tous ou presque tous portent en effet dans la science la dénomination d'*acides*, et c'est à peine si dans la nomenclature usuelle il est fait mention des propriétés alcooliques dont ils sont doués.

La fonction acide est beaucoup plus aisée à caractériser que ne l'est la fonction alcool, aussi ne doit-on pas s'étonner si tant de corps à fonction complexe portent le nom générique d'*acides* qui leur a été donné tout d'abord.

Il en a été ainsi pour la plupart des alcools acides. Mais peu à peu, à côté de cette fonction, reconnue au premier coup d'œil, on en voit apparaître d'autres, plus voilées peut-être, bien que d'importance au moins égale. Telle est la fonction alcoolique, et tout aussitôt on se rend compte que l'étude de beaucoup d'acides-alcools est à refaire presque complètement à ce second point de vue.

L'époque actuelle paraît accorder à cet ordre de considérations l'importance à laquelle il a droit, et la science est en train de se compléter dans ce sens, en creusant de plus en plus les origines de la fonction alcoolique pour chaque corps en particulier.

Mais l'époque n'est pas encore si loin de nous à laquelle c'était déjà beaucoup que de distinguer simplement la fonction alcoolique à côté de la fonction acide, et cela pour les composés les plus usuels, comme l'acide lactique, dont la nature et les relations ne peuvent être bien comprises qu'en tenant un compte égal des deux fonctions superposées.

Une évolution du même genre se passe de nos jours à propos des acides tartriques, dont la fonction alcoolique sert de point de départ pour expliquer un grand nombre de faits demeurés plus ou moins obscurs.

Et ainsi des autres.

Toutefois il n'est pas contestable que la plupart des acides alcools ont été étudiés d'abord, et sont mieux connus, en fin de compte, par leur fonction acipe que par leur fonction alcool, et par conséquent, ne fût-ce qu'au point de vue historique, le côté acide doit passer avant le côté alcool.

D'ailleurs l'usage a prononcé sur ce point.

Nous laisserons donc de côté, et renverrons aux ACIDES, les acides-monoalcooliques, quelle que soit d'ailleurs leur basicité.

Une énumération des principaux groupes nous suffira pour esquisser les relations générales. Il en sera de même des corps tels que l'acide tartrique, où deux fonctions alcooliques se superposent à un acide bibasique.

Faisant ainsi à la fonction acide la large part qui lui revient, nous dirons seulement quelques mots des corps dans lesquels le nombre des atomicités alcooliques dépasse celui des basicités de l'acide, et d'autant plus que le corps s'élèvera dans l'échelle des alcools polyatomiques, tout en conservant à l'ensemble le caractère schématique adopté dans cette quatrième partie.

Nous ferons de même pour les acides phénols.

Et pour les types que nous serons conduits à décrire en abrégé, cette description aura naturellement pour objet la formation des éthers et les réactions qui se rattachent à la fonction alcoolique, plutôt que l'étude des sels, par exemple, qui est sous la dépendance de la fonction acide.

Comme principe de classifications nous adopterons le plus simple.

Un PREMIER CHAPITRE sera consacré aux *alcools-acides,* avec subdivisions en paragraphes, selon l'atomicité alcoolique des alcools-acides.

Le SECOND CHAPITRE sera consacré aux *phénols-acides*, avec une subdivision semblable.

Et nous terminerons par les alcools-acides, dans lesquels la fonction alcool et la fontion phénol paraissent ou moins distinctes ou bien superposées.

# CHAPITRE I

## § I

### MONOALCOOLS-ACIDES.

On peut les envisager comme rattachés théoriquement, ou par expérience directe, aux glycols ou alcools dilyatomiques. Beaucoup d'entre eux ont été signalés déjà à propos de ces mêmes alcools.

Groupe $C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)O^4$.

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | $C^2H^2O^6$. |
| — glycollique ou oxyacétique | $C^4H^4O^6$. |
| Acides lactiques et hydracryliques | $C^6H^6O^6$. |
| — oxybutyriques | $C^8H^8O^6$. |
| — oxyvalériques | $C^{10}H^{10}O^6$. |
| Etc. | |

Groupe ${}^{2n}H^{2n-8}(H^2O^2)O^4$.

| | |
|---|---|
| Acide pyromucique<br>— pyroméconique (?) | $C^{10}H^4O^6$. |

Groupe $C^{2n}H^{2n-10}(H^2O^2)O^4$.

| | |
|---|---|
| Acide phénylglycollique.<br>— oxyparatolnique, et ses isomères. | . . . . $C^{16}H^8O^6$. |
| — oxymésitylénique.<br>— tropique.<br>— phényl-lactique. | . . . . . . . . . . $C^{18}H^{10}O^6$. |

Groupe $C^{2n}H^{2n-12}(H^2O^2)O^4$.

Acide phényloxycrotonique. . . . . . . . . . . . . $C^{20}H^{10}O^6$.
Etc.

Les composés qui suivent sont acides bibasiques ou tribasiques en même temps qu'alcools, et la formation acide est prédominante. Ils dérivent théoriquement des alcools triatomiques ou tétratomiques.

Groupe $C^{2n}H^{2n-2}O^{10}$ (Bibasiques).

| | |
|---|---|
| Acide tartronique. | $C^6H^4O^{10}$. |
| — malique et isomalique. | $C^8H^6O^{10}$. |
| — oxypyrotartrique. <br> — oxyglutarique. <br> — itamalique. <br> — citramalique. | $C^{10}H^8O^{10}$. |
| — adipimalique. | $C^{12}H^{10}O^{10}$. |
| — diatérébique. | $C^{14}H^{12}O^{10}$. |

Groupe $C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$ (Bibasiques).

| | |
|---|---|
| Acide oxymaléique. | $C^8H^4O^{10}$. |
| — oxyitaconique. <br> — oxycitraconique. | $C^{10}H^6O^{10}$. |
| Etc. | |

ALCOOLS-ACIDES, TRIBASIQUES ET MONOALCOLIQUES

| | |
|---|---|
| Acide citrique. | $C^{12}H^8O^{14}$. |
| — méconique (?). | $C^{14}H^4O^{14}$. |

ALCOOLS — ACIDES, BIBASIQUES, DIALCOOLIQUES

Groupe $C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$.

| | |
|---|---|
| Acides tartriques. | $C^8H^6O^{12}$. |
| — itatartriques et citratartriques | $C^{10}H^8O^{12}$. |

Groupe $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$.

| | |
|---|---|
| Acide dioxymaléique | $C^8H^4O^{12}$. |

ALCOOLS — ACIDES, TRIBASIQUES, — DIALCOOLIQUES

Groupe $C^{2n}H^{2n}-O^{16}$.

| | |
|---|---|
| Acide desoxalique. | $C^{10}H^6O^{16}$. |

## § II

## ALCOOLS-ACIDES, MONOBASIQUES ET BIALCOOLIQUES

### ACIDE GLYCÉRIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)$.
Atom. . . . $CH^2.OH—CH.OH—CO^2H$.

La découverte en est due à M. Debus et à M. Socoloff, qui l'ont obtenu, chacun de leur côté, à peu près en même temps. Il a été ensuite étudié par MM. Hugo Müller, Barth, Beilstein, Mülder, Wichelhaus, Wislicenus, etc.

La synthèse de cet acide a été réalisée, dans ces temps derniers par M. Franck. Il prépare d'abord l'*acide β-chlorolactique*, au moyen de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde monochloré, en présence de l'acide chlorhydrique. Et ultérieurement, l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide β-chlorolactique, le transforme en acide glycérique.

**Préparation.** — On oxyde avec ménagement la glycérine au moyen de l'acide nitrique, d'après le procédé de M. Debus, que M. Mülder a modifié de la façon suivante :

On place dans une éprouvette un peu haute cent grammes d'un mélange, à parties égales, d'eau et de glycérine, puis on y fait glisser avec précaution cinquante grammes d'acide nitrique fumant. On a d'abord deux couches distinctes, qui se mélangent peu à peu. Au bout de trois ou quatre jours, ce mélange est complet. On concentre alors, en réunissant plusieurs opérations du même genre, et on termine en saturant par le carbonate de plomb, portant à 70° environ, et décantant la liqueur claire, qui fournit par refroidissement une cristallisation de glycérate de plomb. Les eaux mères, chauffées de nouveau avec le résidu plombique, dissolvent une nouvelle quantité de glycérate, et on réitère jusqu'à complet épuisement.

**Propriétés.** — L'acide glycérique n'a pas été amené à cristallisation ; c'est un liquide incolore, sirupeux.

Quand on la dessèche au-dessus de + 100°, il devient brunâtre, et prend l'aspect de la gomme arabique, mais, en même temps, il perd de l'eau et constitue un anhydre, $C^6H^4O^6$ qui est déliquescent.

C'est un acide qui décompose les carbonates, et réduit en brun la liqueur cupro-alcaline.

La constitution de l'acide glycérique est encore controversée. Nous avons donné plus haut la formule qui est admise par la plupart des auteurs, et qui s'appuie sur

la synthèse de M. Franck, mais pour d'autres, l'acide glycérique offre une constitution différente de celle de la glycérine.

M. Wislicenus, par exemple, le représente par

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ C.OH \\ O \quad | \\ C.OH \\ | \\ H \end{array} \qquad \text{et l'acroléine par :} \qquad \begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ C \\ O \quad | \\ CH \\ | \\ H \end{array}$$

dont il est inutile de relever et de discuter les différences avec celle qui précède.

D'après de récentes expériences dues à M. Lewkowitsch, l'acide glyeérique serait susceptible de présenter le pouvoir rotatoire lévogyre, ou, du moins, de fournir un dérivé jouissant de cette propriété.

**Dérivés.** — Les glycérates sont généralement solubles et cristallisables.

L'action de la chaleur transforme successivement l'acide glycérique en divers anhydrides, parmi lesquels il faut citer l'*acide pyruvique* $C^6H^4OH^6$, et son isomère l'*acide glycidique* (M. Melikoft).

On a également signalé la présence de l'*acide pyrotartrique* (M. Moldenhauer).

L'*éther éthylique* $C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^9O^2)O^4$, obtenu par M. Henry, est un liquide épais qui bout vers + 240°. C'est un éther mixte ; il conserve intacte la fonction acide.

§ III

## ACIDE SANTONINIQUE ET ISOMÈRES

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Equiv.} \ \ldots \quad C^{30}H^{20}O^8. \\ \text{Atom.} \ \ldots \quad C^{15}H^{20}O^4. \end{cases}$$

La *santonine*, retirée du *semen-contra*, est un anhydride qui, par fixation d'eau donne naissance à cinq acides isomères, dont les principaux sont :

Acide santoninique.
Acide santonique.
Acide photosantonique, etc.

Tous paraissent monobasiques et dialcooliques.

Les mieux connus sont les deux premiers. L'équation génératrice de cette formation intéressante est :

$$\underbrace{C^{30}H^{18}O^6}_{\text{Santonine.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{30}H^{20}O^8}_{\text{Acide santoninique (ou isomère).}}$$

**Acide santoninique**. — Découvert par M. Hesse; cristaux blancs peu solubles dans l'eau froide.

A + 120°, il perd $H^2O^2$ et régénère la santonine, ou *anhydride santoninique.*

Le *santoninate de soude* cristallise en prismes rhomboïdaux.

**Acide santonique.** — Découvert par M. Hvosleff, il a été étudié surtout par MM. Cannizzaro et Sestini.

Il se produit quand on fait bouillir longtemps la santonine avec de l'hydrate de baryte.

**Propriétés.** — Prismes orthorhombiques, fusibles à + 171°.

Peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther.

**Réactions.** — Il est plus stable que l'acide santoninique, et ne se déshydrate pas comme lui, pour donner naissance à la santonine.

La réduction par l'acide iodhydrique fournit le carbure $C^{30}H^{26}$, et, en même temps, deux isomères de la santonine.

Le traitement par l'acide acétique cristallisable, à la température de 180°, conduit à deux autres, le *santonide* et le *parasantonide*, lesquels, par hydratation, produisent *deux nouveaux isomères* des acides santonique, santoninique et photosantonique (MM. Cannizzaro et Valente).

**Acide photosantonique.** — M. Sestini l'a obtenu en exposant à la lumière la solution alcoolique de la santonine. L'éther de l'acide photosantonique prend alors naissance et permet d'obtenir ce composé.

**Santonol.** — La santonine, chauffée avec du zinc en poudre, donne naissance au santonol (M. de Saint-Martin), sorte de phénol cristallisable qui a pour formule $C^{30}H^{18}O^2$.

## § IV

## ALCOOLS-ACIDES, BIBASIQUES ET TRIALCOOLIQUES

Ces acides dérivent des alcools pentatomiques.

## ACIDE APOSORBIQUE

Formule { Équiv. . . . $C^{10}H^8O^{14}$
Atom. . . . $\mathrm{C}^5H^8\mathrm{O}^7$ }

L'oxydation de la sorbine a fourni à Dessaignes plusieurs acides, parmi lesquels

il a isolé l'acide aposorbique, en le séparant à l'état de sel de plomb, qui est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré.

**Propriétés.** — Il cristallise en lames ou en cristaux rhomboédriques, fusibles à + 110°, en se décomposant avec perte d'eau.

Il est très soluble dans l'eau.

Les sels de chaux, d'ammoniaque et de potasse sont cristallisables.

## ALCOOLS-ACIDES, MONOBASIQUES ET TRIALCOOLIQUES

# ACIDE ÉRYTHROGLUCIQUE

Formule { Équiv. . . . $C^8H^2(H^2O^2)^3(O^4)$
Atom. . . . $C^4H^8O^5$ }

Nous plaçons ici, pour mémoire, l'acide dérivé de l'érythrite par M. de Luynes, au moyen du noir de platine.

On peut également l'obtenir en oxydant l'érythrite en présence de l'acide nitrique.

Jusqu'ici, on ne l'a pas obtenu à l'état cristallisé.

---

Il convient peut-être de placer dans cette catégorie l'acide saccharonique bibasique $C^{12}H^{10}O^{14}$, bien qu'on ne connaisse encore que ses sels (M. Kiliani). Cet acide dérive de la saccharine par l'intermédiaire de la *saccharone* $C^{12}H^8O^{12}$, qui joue elle-même le rôle de polyalcool-acide monobasique, de même que l'*acide saccharinique* $C^{12}H^{12}O^{12}$, de M. Scheibler.

La constitution de ces dérivés de la saccharine est encore assez mal déterminée.

## § V

## ALCOOLS-ACIDES, BIBASIQUES ET TÉTRALCOOLIQUES

# ACIDE SACCHARIQUE

Formule { Équiv. $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)^2$
Atom. $C^6H^{10}O^8$ ou $C^4H^4(OH)^4(CO^2H)^2$ }

Syn. : *Acide oxalhydrique.*

Scheele paraît l'avoir isolé le premier, mais la véritable nature de ce corps a été

reconnue par Guérin-Varry. Il a ensuite été étudié par MM. Erdmann, Thaulow, Hesse, Liebig, Heintz, etc.

Il se forme dans l'oxydation, par l'acide nitrique, du sucre ordinaire, du glucose, du lévulose, de la mannite, de l'amidon, etc.

**Préparation.** — Pour l'obtenir, on traite deux parties de sucre de canne par sept parties d'acide nitrique (D = 1,27). Après le premier dégagement de vapeurs nitreuses, on maintient la température à 60° environ, jusqu'à ce que la matière brunisse. On laisse refroidir : il se produit une cristallisation d'acide oxalique. La liqueur qui surnage est alors étendue, puis divisée en deux parties égales. L'une est saturée par le carbonate de potasse, puis, en ajoutant ensuite la portion intacte, il se forme un saccharate de potasse qui cristallise. On purifie par plusieurs cristallisations.

Pour avoir l'acide libre, M. Heintz conseille de transformer le sel de potassium en sel de cadmium, que l'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré.

**Propriétés.** — L'accide saccharique se présente en masse friable, incolore.

Il est déliquescent.

Soluble dans l'alcool (ce qui permet de le séparer de l'acide mucique), il est soluble aussi dans l'éther.

Quand il a été obtenu au moyen de sucre de canne, il est *dextrogyre.*

**Réactions.** — Il réduit le chlorure d'or et le nitrate d'argent ammoniacal.

L'oxydation par l'acide nitrique le transforme en acide tartrique et paratartrique, puis en acide oxalique (M. Hornemann).

**Dérivés.** — C'est un acide bibasique, qui fournit deux séries de sels, les saccharates neutres et les saccharates acides.

Toujours à titre d'acide bibasique, il éthérifie l'alcool et peut donner un *éther diéthylique*

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)^2,$$

composé cristallisable préparé par M. Heintz, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution de saccharate de chaux dans l'alcool absolu, puis éliminant le chlorure de calcium.

Quand on fait ensuite agir, sur cet éther diéthylique, un peu plus de son propre poids de chlorure acétique, on obtient une masse gommeuse que l'on épuise par l'éther.

La solution, évaporée, donne à la longue une substance cristalline, mêlée d'impuretés, dont on se débarrasse en exprimant et recristallisant dans l'alcool.

On arrive ainsi à un *éther hexatomique*, diéthylique et tétracétique, de l'acide saccharique (M. Balzer) :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^4O^8.$$

Cristaux transparents, clinorhombiques, amers, fusibles à + 61°.

# ACIDE MUCIQUE

Formule { Équiv. . . . $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})^{2}$
Atom. . . . $C^{4}H^{4}(OH)^{4}(CO^{2}H)^{2}$.

Cet isomère de l'acide saccharique a été découvert par Scheele en 1780. Son histoire chimique a été développée par les travaux de Berzélius, Malaguti, Liebig et Pelouze, et plus récemment de MM. Pasteur, Wichelhaus, Johnson, Schwanert, Werigo, etc.

C'est un produit de l'action de l'acide nitrique sur différents hydrates de carbone, mais appartenant à une série différente de celle qui donne naissance à l'acide saccharique.

**Préparation.** — On traite le sucre de lait, réduit en poudre, par deux parties d'acide nitrique ($D = 1,4$). Aussitôt que l'attaque commence, on enlève le feu. Il se dégage des torrents de vapeurs nitreuses, et quand l'attaque est terminée, on étend la liqueur de son volume d'eau.

L'acide mucique se sépare sous forme d'une poudre cristalline.

On sature par l'ammoniaque et on fait cristalliser. Finalement, on décompose le mucate d'ammoniaque par l'acide nitrique.

On peut aussi prendre comme point de départ le galactose, qui donne deux fois plus d'acide mucique que le lactose (M. Pasteur).

**Propriétés.** — Cristaux clinorhombiques microscopiques, blancs, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

L'ébullition prolongée avec de l'eau le convertit en un isomère plus soluble qu'on a désigné sous le nom d'*acide paramucique*.

L'acide iodhydrique en excès le change en *acide adipique* (M. Crum-Brown).

**Réactions.** — Soumis à l'action progressive de la chaleur, l'acide mucique donne d'abord, vers 280°, de l'acide *déhydromucique* (M. Klinkhardt) :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Acide mucique}} - 3(H^{2}O^{2}) = \underbrace{C^{12}H^{4}O^{10}}_{\text{Acide déhydromucique.}}$$

A une température plus élevée, il se produit de l'*acide pyromucique* $C^{10}H^{4}O^{6}$ (Scheele) (dont le furfurol est l'aldéhyde), et simultanément de l'acide *isopyromucique* (M. Limpricht) :

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^{2}O^{4} + 3(H^{2}O^{2}) + C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Il y a séparation d'acide carbonique en même temps que déshydratation.

En dernier lieu, il se forme des produits caraméliques.

L'acide nitrique oxyde peu à peu l'acide mucique, avec formation d'acide oxalique et d'acide paratartrique.

**Dérivés.** — Les mucates métalliques constituent deux séries de sels neutres et de sels acides.

Les mucates alcalins sont en général solubles, et susceptibles de cristalliser.

L'acide mucique donne naissance à deux catégories d'éthers qui établissent son double rôle d'alcool tétratomique, acide bibasique.

L'acide *éthylmucique* $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^{16})$ ou *mucovinique* est cristallisable.

L'*éther éthylmucique neutre* cristallise également (Malaguti).

Sa formule est $\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)^2.$

Prismes à six pans, fusibles à $+150°$.

L'acide mucique y conserve sa fonction d'acide bibasique.

Ce même éther, sous l'influence du chlorure acétique, donne naissance à un *éther diéthyltétracétique* (M. Wérigo) :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^4(O^4)^2.$$

Aiguilles fusibles à $+177°$.

Ici l'alcool tétratomique forme un éther tétracétique qui se superpose à l'éther diéthylique primitivement produit, ainsi qu'on l'a vu également à propos de l'acide saccharique.

M. Johnson a, en outre, décrit un *éther amylique* acide ou *acide amylmucique* $C^{10}H^{10}(C^{12}H^{10}O^{16})$ comparable à l'acide mucovinique de Malaguti, et qui cristallise en aiguilles.

## § VI

## ALCOOLS-ACIDES, MONOBASIQUES ET PENTALCOOLIQUES

## ACIDE MANNITIQUE

Formule $\left\{\begin{matrix} \text{Équiv. . . .} & C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^4) \\ \text{Atom. . . .} & C^6H^{12}O^7. \end{matrix}\right.$

Découvert par M. Gorup-Besanez, en oxydant la mannite en présence du noir de platine.

Il est incristallisable et peu soluble. Ses sels sont amorphes.

Les acides **gluconique** dérivé du glucose (Hlasiwetz et Habermann) et **lactonique** ou **galactonique**, dérivé du lactose, ou mieux du galactose, sont isomères avec l'acide mannitique, et leur fonction est analogue.

L'acide gluconique cristallise, quoique difficilement.
Il est doué d'un pouvoir dextrogyre.
L'*éther éthylique* est cristallisé (MM. Hlasiwetz et Habermann).

L'acide lactonique, au contraire, cristallise avec facilité, en gros cristaux rhomboédriques fusibles à $+100^{\circ}$, et déliquescents.
Il présente un pouvoir lévogyre peu considérable.
L'acide nitrique le transforme en acide mucique.

L'**acide dextronique** de M. Habermann, dérivé de la dextrine, est un isomère du même genre. Il est dextrogyre et fournit des sels cristallisables.

## ACIDE ISODULCITIQUE

Formule { Équiv. . . . $C^{12}H^{10}O^{16}$
Atom. . . . $\text{C}^{6}H^{10}\text{O}^{8}$.

A la suite des acides mannitique et isomères, et après les acides saccharique et mucique, il est bon de rappeler l'acide isodulcitique de MM. Hlaseiwetz et Pfaundler.

Il représente un degré d'oxydation plus avancé que l'acide saccharique. C'est probablement un acide tribasique et trialcoolique.

## ACIDE GLYCURONIQUE

Formule { Équiv. . . . $C^{12}H^{10}O^{14}$
Atom. . . . $\text{C}^{6}H^{10}\text{O}^{7}$.

On sait que l'ingestion de différentes substances, comme le chloral et le camphre, fait apparaître dans les urines une substance réductrice et lévogyre.

L'ébullition avec les acides étendus détruit cette substance, optiquement active, et le dédoublement fournit toujours un acide particulier, l'*acide glycuronique*, comme l'ont appelé MM. Schmiedeberg et Meyer, qui l'ont fait connaître.

Cet acide est dextrogyre, il y a donc en outre, une véritable inversion (bien qu'elle ait lieu en sens contraire de l'inversion du sucre de canne).

L'acide glycuronique se prête, par suite, à la formation, dans l'économie, de

combinaisons conjuguées dont le dédoublement pour les camphres et l'hydrate de chloral se représente par les équations suivantes :

$$1^\circ \quad \underbrace{C^{32}H^{24}O^{16}}_{\text{Acide camphoglycuronique}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{14}}_{\text{Acide glycuronique}} + \underbrace{C^{20}H^{16}O^4}_{\text{Camphérol.}}$$

Les *acides camphoglycuroniques*, provenant de l'ingestion des diverses espèces de camphre, sont donc les éthers glycuroniques du *camphérol* (Voy. ce mot, Livre VII), sorte d'alcool à fonction mal déterminée :

$$2^\circ \quad \underbrace{C^{16}H^{11}Cl^3O^{14}}_{\text{Acide urochloralique}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{14}}_{\text{Acide glycuronique}} + \underbrace{C^4H^3Cl^3O^2}_{\text{Alcool trichloré.}}$$

L'*acide urochloralique* est donc un éther glycuronique de l'alcool trichloré.

D'autres substances encore provoquent la production, dans l'économie, de composés conjugués et lévogyres, dérivés de l'acide glycuronique ou de corps tout à fait analogues.

Le phénol, la benzine monochlorée ou monobromée sont dans ce cas (MM. Jaffé Beauman et Preusse); il en est de même du nitrotoluène (M. Jaffé) ; de la dichlorobenzine, du cumène et du xylène (M. Kulz).

**Propriétés.** — L'acide glycuronique est cristallisable, mais il se décompose facilement, et ce qu'on obtient le plus habituellement, en cherchant à le préparer, est un *anhydride* dont la formule est $C^{12}H^8O^{12}$.

Ce corps se présente en grands cristaux clinorhombiques qui tombent facilement en déliquescence.

La solution aqueuse d'acide glycuronique dévie à droite, et réduit les solutions cupro-alcalines.

Les glycuronates sont, pour la plupart, amorphes.

L'acide glycuronique et son anhydride se rapprochent, comme on voit, des acides dérivés des glucoses ou des matières sucrées tels que :

Acide mannitique,
— gluconique,
— lactonique, etc.

Les acides dont il a été question précédemment se placent, par leur fonction alcoolique, à côté des alcools ordinaires de la série grasse, en s'échelonnant comme eux jusqu'au groupe des principes sucrés.

Il en est d'autres, dont l'existence est prévue *à priori*, qui se rattachent aux *alcools aromatiques*.

Ce groupe est beaucoup moins nombreux que le précédent, et son étude est peu avancée; néanmoins nous citerons un acide de ce genre, encore est-il bon de poser quelques réserves relatives à sa constitution.

## ACIDE PHTALALDÉHYDIQUE

Formule { Équiv. . . . $C^{16}H^8O^6$
Atom. . . . $C^6H^4 \begin{cases} CH^2.OH \\ CO^2H. \end{cases}$

Se produit par l'action des alcalis, ou des carbonates alcalins sur le phtalide, on déplace ensuite par un acide minéral. (M. Hessert.)

**Propriétés.** — C'est un corps fusible à + 118°, en même temps, il y a perte d'eau et le phtalide est régénéré. C'est donc un acide assez instable, capable néanmoins de décomposer les carbonates. Les sels sont solubles.

La formule atomique ci-dessus le présente comme un alcool aromatique en même temps qu'acide.

# CHAPITRE II

## PHÉNOLS-ACIDES

### § I

### ACIDES MONOPHÉNOLIQUES

D'une manière générale, on peut les rattacher aux alcools-phénols, mais dans la plupart des cas cette relation est plutôt théorique qu'expérimentale.

Comme pour les alcools, nous renvoyons aux ACIDES les acides monophénoliques, quelle que soit leur basicité.

Rappelons simplement ici les groupes principaux, avec leurs acides les plus importants.

GROUPE $C^{2n}H^{2n-8}O^6$ :

| | |
|---|---|
| Acide salicylique (orthoxybenzoïque) | $C^{14}H^6O^6$. |
| — métaoxybenzoïque. . . . . . | |
| — paraoxybenzoïque.. . . . . . | |
| — oxytoluique et ses isomères. | $C^{16}H^8O^6$. |
| — mélilotique. . . . . . . . . | $C^{18}H^{10}O^6$. |
| — hydroparacoumarique. . . . | |
| — phlorétique. . . . . . . . . | |
| — thymotique. . . . . . . . . | $C^{22}H^{14}O^6$. |
| — carvacrotique. . . . . . . . | |

---

GROUPE $C^{2n}H^{2n-10}O^6$.

| | |
|---|---|
| — coumarique. . . . . . . . . | $C^{18}H^8O^6$. |
| — paracoumarique. . . . . . . | |

---

GROUPE $C^{2n}H^{2n-14}O^6$.

Acide oxynaphtoïque. . . . . . . . $C^{22}H^8O^6$.

GROUPE $C^{2n}H^{2n-10}O^{10}$ (Bibasiques).

Acide phénol dicarbonique. . . . . } $C^{16}H^{6}O^{10}$.
— oxy-uvitique. . . . . . . . . . }

---

GROUPE $C^{2n}H^{2n-12}O^{14}$ (Tribasiques).

Acide phénol-tricarbonique. . . . . $C^{18}H^{6}O^{14}$.
Etc.

§ II

## PHÉNOLS ACIDES MONONOBASIQUES ET DIPHÉNOLIQUES

## ACIDES DIOXYBENZOIQUES

Formule { Équiv. . . . $C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(O^{4})$
Formule { Atom. . . . $C^{6}H^{3}(OH)^{2}.CO^{2}H$.

Le premier groupe important à considérer est celui des acides *dioxybenzoïques*. Il comprend quatre isomères. Nous ne parlerons que de deux, l'acide oxysalicylique et l'acide protocatéchique.

### Acide oxysalicylique

Syn. : *Acide gentisique.*
Découvert par Henry et Caventou.
Cristallise en aiguilles fusibles à + 97°.
Nous avons dit (p. 694) sa formation par dédoublement du gentisin.
M. Lautemann l'a obtenu synthétiquement par la fusion potassique de l'un des acides monoiodosalicyliques.
Il fait partie des orthodérivés.

### Acide protocatéchique

La découverte est due à Strecker, qui l'a obtenu en traitant l'acide pipérique par la potasse fondante.

On l'a rencontré depuis, dans les produits de l'action du même agent sur un grand nombre de substances, plus particulièrement en opérant sur les résines.

Mais il se forme régulièrement :

Par l'oxydation de l'aldéhyde protocatéchique ;

Par l'action de la potasse sur les acides paraoxybenzoïques monoiodés ou monobromés, ou sur les acides sulfoconjugués correspondants (M. Barth) ;

Par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, à +180°, sur l'acide pipéronylique ou *acide méthylène protocatéchique*, etc.

La préparation se fait habituellement en traitant par la potasse fondante l'essence de girofle, ou la catéchine.

**Propriétés.** — Aiguilles clinorhombiques, retenant deux molécules d'eau.

Point de fusion +199°.

Soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

La saveur est sucrée et astringente.

L'acide protocatéchique réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

**Réactions.** — Le perchlorure de fer donne une coloration bleu verdâtre, et par addition progressive de soude, la couleur vire au bleu intense, puis au rouge.

**Dérivés.** — Sous l'influence de la chaleur, l'acide protocatéchique donne naissance à la pyrocatéchine, avec séparation d'acide carbonique :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide protocatéchique.}} = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Pyrocatéchime.}} + C^{2}O^{4}$$

En qualité de phénol divalent, l'acide protocatéchique donne naissance à deux séries d'éthers, dont plusieurs offrent de l'intérêt.

**Acide méthylprotocatéchique,** $C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})(O^{4})$.

Syn. : *Acide vanillique.*

Découvert et étudié par M. Tiemann, qui l'a obtenu dans des circonstances variées.

Aiguilles brillantes, sublimables, fusibles à +212°.

Il existe un isomère de l'acide vanillique, c'est un corps fusible à + 251°.

**Acide diméthylprotocatéchique,** $C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}(O^{4})$.

Il est probablement identique avec l'*acide vératrique*, rencontré dans la cévadille par M. Merck.

Prismes aiguillés peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

## ACIDE ORSELLIQUE.

Formule { Équiv. . . . $C^{16}H^4(H^2O^2)(H^2O^2)O^4$)
{ Atom. . . . $C^8H^8O^4$.

On a vu (p. 282), à propos de l'érythrite, que les lichens tinctoriaux contiennent l'*érythrine* et la *picroérythrine*, qui sont les éthers monoorsellique et diorsellique de l'érythrite. C'est dans l'étude de ce dédoublement que Stenhouse a découvert l'acide orsellique :

$$\underbrace{C^8H^2(H^2O^2)^2(C^{16}H^8O^8)^2}_{\text{Erythrine.}} + 2(H^2O^2) = \underbrace{C^8H^2(H^2O^2)^4}_{\text{Erythrite.}} + \underbrace{2(C^{16}H^8O^8)}_{\text{Acide orsellique.}}$$

$$\underbrace{C^8H^2(H^2O^2)^3(C^{16}H^8O^8)}_{\text{Picroérythrine.}} + H^2O^2 = C^8H^2(H^2O^2)^4 + C^{16}H^8O^8.$$

En outre, l'*acide lécanorique*, ou *lécanorine*, contenu dans ces mêmes lichens, n'est autre que l'éther simple de l'acide orsellique lui-même, $C^{16}H^6O^6(C^{16}H^8O^8)$.

Par saponification, il donne deux molécules d'acide orsellique :

$$\underbrace{C^{16}H^6O^6(C^{16}H^8O^8)}_{\text{Lécanorine.}} + H^2O^2 = \underbrace{2(C^{16}H^8O^8)}_{\text{Acide orsellique.}}$$

**Propriétés.** — Prismes incolores, fusibles à + 176°. Solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide orsellique peut être envisagé comme acide *orcinocarbonique*.

Le dédoublement en orcine et acide carbonique a été mentionné déjà soit à propos de l'érythrite, soit à propos de l'orcine elle-même (Voy. p. 283).

Enfin, dans ces temps derniers, MM. Senhofer et Brunner ont formé par synthèse, au moyen de l'orcine et de l'acide carbonique, un acide identique ou isomère avec l'acide orsellique.

## ACIDE OMBELLIQUE.

Formule { Équiv. . . . $C^{18}H^{18}O^8$
{ Atom. . . . $C^9H^{10}O^4$ ou $C^6H^3\begin{cases}OH(1) \\ C^2H^2—CH^2—CO^2H(2). \\ OH(5).\end{cases}$

Syn. : *Acide oxyhydrocoumarique*.

Dérivé par réduction de l'ombelliférone. C'est un isomère de l'acide hydrocaféique.

**Propriétés.** — Cristaux grenus fusibles vers + 100°.

Fondu avec la potasse, il donne de la résorcine (MM. Hlasiwetz et Grabowski).

## § III

## PHÉNOLS-ACIDES-MONOBASIQUES ET TRIPHÉNOLIQUES

# ACIDE GALLIQUE

Formule { Équiv. . . . $C^{14}(H^2O^2)^3(O^4)$
Atom. . . . $C^6H^2(OH)^3(CO^2H)$.

Il a été découvert par Scheele, en 1786, dans la noix de galle. Son histoire chimique est due principalement à Pelouze et à Strecker. Sa synthèse a été effectuée par M. Lautemann, en faisant agir la potasse sur l'acide salicylique diiodé :

$$\underbrace{C^{14}H^4I^2O^6}_{\text{Acide diiodosalicylique.}} + 2KHO^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} + 2KI$$

M. Barth est ensuite arrivé au même résultat en partant de l'acide protocatéchique monobromé :

$$C^{14}H^5BrO^8 + KHO^2 = C^{14}H^6O^{10} + KBr.$$

A l'état naturel, on rencontre l'acide gallique dans beaucoup de produits végétaux : les gousses de Lividibi (*Cæsalpinia coriaria*), les graines de *Mangifera indica* en contiennent, de même aussi les cupules du *Quercus ægylops*, les feuilles de l'*Arctostaphylos Uva ursi*, les feuilles de sumac *Rhus coriaria*, les fleurs d'*Arnica montana*, etc.

L'acide gallique se forme aussi par l'hydratation du tannin de la noix de galle, car il ne préexiste pas dans ce produit, comme l'a fort bien remarqué Pelouze.

Le tannin étant envisagé comme un éther digallique (M. H. Schiff), il suffit de fixer $H^2O^2$ pour le dédoubler en acide gallique :

$$\underbrace{C^{14}(C^{14}H^6O^{10})(H^2O^2)^2O^4}_{\text{Éther digallique.}} + H^2O^2 = \underbrace{2(C^{14}H^6O^{10})}_{\text{Acide gallique.}}$$

Strecker avait noté, avec raison, la formation du glucose dans la préparation industrielle ; mais ce glucose paraît provenir d'un glucoside existant dans la noix de galle, en combinaison probablement avec le tannin digallique, regardé comme l'espèce chimique véritable.

Cette hydratation du tannin se produit, dans la fabrication industrielle de l'acide gallique, sous l'influence de deux mucédinées : le *Penicillium glaucum*, et l'*Aspergillus niger* (M. Van Tieghem).

C'est la base de la préparation de l'acide gallique ; seulement il faut éviter le

développement en surface des mucédinées, qui détruiraient par combustion une notable partie du produit. Pour cela, on peut, ou réduire l'accès de l'air, ou noyer la végétation naissante de ces mucidinées, en brassant chaque jour la masse de noix de galle en fermentation gallique.

Vers la fin, quand l'acide gallique n'augmente plus, on se débarrasse du glucose en provoquant au besoin une fermentation alcoolique ordinaire.

Finalement, on sépare l'acide gallique par l'eau bouillante, on le décolore par le noir animal, et on purifie par une dernière cristallisation.

**Propriétés.** — Aiguilles soyeuses, appartenant au système clinorhombique et retenant une molécule d'eau, qui s'évapore à +100°.

Le point de fusion est alors situé vers +200°.

L'acide gallique est inodore, sa saveur est astringente.

Il se dissout dans 100 p. d'eau froide et dans 3 p. d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais il suffit de 2 1/2 parties d'alcool, tandis qu'il faut 40 p. d'éther environ.

**Réactions.** — La chaleur, vers +210°, décompose l'acide gallique en *acide carbonique* et *pyrogallol* (Voy. p. 655).

Quand on chauffe brusquement vers +250°, on obtient de l'eau, de l'acide carbonique et de l'*acide métagallique* (Pelouze), lequel fait partie des acides ulmiques :

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^{10})}_{\text{Acide gallique.}} = 2(H^2O^2) + 2\,(C^2O^4) + \underbrace{C^{24}H^8O^8}_{\text{Acide métagallique.}}$$

L'acide gallique est facilement oxydable. En solution alcaline, il noircit et dégage de l'acide carbonique (M. Chevreul). Il réduit les sels d'or et d'argent.

**Dérivés.** — Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se transforme en acide rufigallique (Robiquet). (Voy. p. 728.)

Si l'on ajoute préalablement de l'acide benzoïque, on obtient de l'anthragallol (Voy. p. 725).

L'acide gallique ne précipite ni la gélatine, ni les alcaloïdes. Ses solutions précipitent l'émétique, et colorent ou précipitent en bleu les sels de fer.

Comme triphénol, l'acide gallique donne naissance à des éthers.

Les *éthers éthylique* et *amylique* conservent la fonction acide (MM. Ernst et Zwenger).

On a aussi préparé le sel potassique d'un acide sulfoconjugué (M. Baumann).

En se combinant à lui-même, l'acide gallique fournit des éthers, dont deux au moins sont fort intéressants.

Le premier est l'acide tannique ou digallique (Voy. p. 769).

Le second, l'acide ellagique (Voy. 774).

Tous deux paraissent appartenir à la catégorie des phénols-éthers-acides.

§ IV

## ACIDE QUINIQUE

Formule { Équiv. . . . $C^{14}H^{12}O^{12}$ ou $C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})$
Atom. . . . $\mathrm{C}^{7}H^{12}\mathrm{O}^{6}$ ou $\mathrm{C}^{6}H^{7}(\mathrm{O}H)^{4}(\mathrm{CO}^{2}H)$.

L'acide quinique peut être envisagé comme *tétraphénol acide*, et c'est ainsi qu'il est classé le plus souvent.

On peut encore le regarder soit comme un composé d'addition de la benzine, soit comme un dérivé des carbures paraffèniques de M. Schutzenberger.

En un mot, il fait partir du groupe de transition, dont nous avons parlé à propos de la quercite (Voy. Généralités).

L'acide quinique a été isolé, en 1790, par Hofmann, et découvert en quelque sorte une seconde fois par Vauquelin, qui l'a décrit, en 1806, sans connaître les expériences de son devancier.

On le retire des quinquinas, mais il se rencontre également dans la myrtille, ainsi que dans les extraits aqueux de plusieurs végétaux, tels que *Ligustrum vulgare, Quercus robur, Quercus ilex, Ilex aquifolium, Ilex paraguayensis, Hedera helix, Fraxinus excelsior, Ulmus campestris*, etc.

Il est vrai de dire que, pour admettre son existence dans plusieurs végétaux, on s'est basé surtout sur la formation de la quinone et de l'hydroquinone au moyen de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse. Cette réaction, surtout quand il s'agit des différents *Quercus*, peut être fournie par la quercite (Prunier), tout aussi bien que par l'acide quinique.

L'acide quinique a été étudié successivement par un grand nombre de savants, parmi lesquels nous citerons :

Pelletier et Caventou, Henry et Plisson, Liebig, Baup, Woskresensky, Wöhler, Stenhouse, Zwenger et Siebert, Hesse, Lautemann, Staedeler, etc., et plus récemment par MM. Graebe, Fittig.

**Préparation.** — On l'extrait des quinquinas, à l'état de sel calcaire, comme produit secondaire, après la précipitation de la quinine par la chaux.

Le quinate de chaux reste en solution.

D'après Baup, il est préférable de faire macérer les écorces dans l'eau, qui enlève l'acide quinique, avec une petite quantité d'alcaloïdes que l'on précipite par un léger excès de chaux et qu'on réunit à la quinine brute, destinée à la fabrication du sulfate de quinine.

Le quinate de calcium, en solution aqueuse, est ensuite débarrassé par l'acide sulfurique de l'excédent de la chaux, puis évaporé et amené à cristallisation. On exprime la masse, on la décolore par le noir animal, et on fait cristalliser de nouveau.

Pelletier et Caventou séparaient l'acide quinique par un traitement à la magnésie.

Le sel calcaire obtenu, on le décompose en solution aqueuse par l'acétate basique de plomb; le quinate de plomb se précipite, on le lave et le traite par l'hydrogène sulfuré qui enlève le plomb, on filtre et on évapore au bain-marie. L'acide cristallise; on le purifie par une nouvelle cristallisation.

Le vaccinier myrtille contient aussi l'acide quinique en quantité suffisante pour qu'on puisse l'extraire avantageusement.

Le café en fournit également environ 3 pour 100, d'après MM. Zwenger et Siebert.

**Propriétés.** — L'acide quinique cristallise en prismes appartenant au système monoclinique.

Densité à + 8°,5 : 1,657.

La solution aqueuse est lévogyre, de même que celle du quinate de chaux.

Ce pouvoir rotatoire diminue quand on chauffe, et surtout quand l'acide a été fondu (M. Hesse).

Point de fusion + 162 (M. Hesse).

Il est soluble dans 2 1/2 parties d'eau froide.

Peu soluble dans l'alcool concentré et dans l'éther, il est très soluble dans l'alcool à 80° centésimaux.

**Réactions.** — A partir de 160°, l'acide quinique perd, en fondant, son eau de cristallisation. A + 220°, il se convertit un anhydride $C^{14}H^{10}O^{10}$, décrit par M. Hesse sous le nom de *quinide :*

$$C^{14}H^{12}O^{12} - H^2O^2 = C^{14}H^{10}O^{10}.$$

C'est un corps dont la forme cristalline rappelle celle du chlorhydrate d'ammoniaque.

Il se forme également un peu d'*acide carbo-hydroquinonique* $C^{14}H^6O^8$.

En élevant davantage la température, on voit la masse brunir et l'acide se désagrège par une suite de réactions pyrogénés étudiées par Whöler, qui a constaté la formation de l'hydroquinon et de l'acide benzoïque, puis celle du phénol et de la benzine, en même temps que de l'oxyde de carbone :

$$C^{14}H^{12}O^{12} = \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Hydroquinon.}} + 3\,(H^2O^2) + C^2O^2.$$

*Hydrogénation.* — M. Lauteman a chauffé l'acide quinique à +120°, avec de l'acide iodhydrique concentré. Dans ces conditions, il a obtenu de l'acide benzoïque, c'est-à-dire une réduction partielle de l'acide quinique.

**Oxydation.** — Les agents oxydants, en présence de la chaleur, fournissent de la quinone, et c'est ainsi que la découverte de ce type curieux d'une nouvelle classe de corps a été faite par M. Woskresensky. La réaction est d'une grande sensibilité quand on emploie l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse. La quinone est

reconnaissable à son odeur irritante, et pour peu qu'il y en ait en quantité notable, on la voit se condenser en aiguilles jaunes sur les parties froides de l'appareil.

M. Stenhouse admet que, par cette méthode, on peut caractériser l'acide quinique avec 9 grammes d'écorce de quinquina.

Si l'on se sert d'un mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique, on obtient les dérivés chlorosubstitués de la quinone (M. Staedeler).

L'acide nitrique fournit, entre autres produits, de l'acide oxalique.

**Brome.** — Si l'on se sert du brome, l'oxydation à froid en liqueur aqueuse s'arrête à l'acide carbohydroquinonique.

**Acides.** — Les acides sulfurique ou phosphorique concentrés décomposent l'acide quinique, avec dégagement d'oxyde de carbone et formation d'acides conjugués de l'hydroquinone.

Le perchlorure de phosphore donne du *chlorure de chlorobenzoyle* $C^{14}H^4ClC^2Cl$ (M. Graebe).

**Alcalis.** — La potasse fondante oxyde partiellement l'acide quinique et le transforme en acide carbohydroquinonique (M. Graebe). L'oxyde puce, agissant en présence de l'eau, le décompose en acides carbonique et hydroquinon.

L'aniline, à $+100^0$, transforme l'acide quinique en *quinanilide* $C^{14}H^{10}O^{10},C^{12}H^7Az$, cristaux aiguillés, fusibles à $+174^0$.

**Sels.** — L'acide quinique est monobasique. Ses sels sont pour la plupart, solubles et cristallisables, sauf le quinate basique de plomb. Ils donnent de la quinone quand on les chauffe avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

Comme l'acide tartrique et les autres acides-alcools, il empêche la précipitation des oxydes métalliques par les alcalis.

L'acide quinique, comme acide, se rapproche de l'acide formique. Il forme un sel d'argent, mais ce sel ne tarde pas à noircir à la lumière, et quand on chauffe, il se sépare de l'argent métallique.

Les principaux quinates sont solubles dans l'eau.

Le quinate de chaux est en cristaux rhomboédriques efflorescents.

**Éthers.** — La principale fonction de l'acide quinique est vraisemblablement la fonction alcool.

Il est à cet égard tétravalent, tandis qu'il est seulement monoacide.

Les principaux éthers ont été préparés par M. Fittig.

**Éther éthylique**, $C^{14}H^{10}O^{10}(C^4H^6O^2)$. — Il a été obtenu par M. Hesse, en faisant agir l'éther iodhydrique sur le quinate d'argent. — Liquide jaune qu'on peut distiller dans l'acide carbonique, à la température de $250^0$ environ.

L'étude de ce composé a reçu dernièrement un complément important qui contribue à fixer la fonction de l'acide quinique.

L'éther éthylique, traité par l'anhydride acétique, a fourni à M. Fittig un dérivé

tétracétique dans lequel l'acide acétique éthérifie le phénol tétratomique, l'acide formique, en dehors du noyau benzine, étant éthérifié par l'alcool ordinaire.

**Éther éthyltétracétique**, $C^{14}H^2O^2(C^4H^4O^4)^4(C^4H^6O^2)$.

Cristaux volumineux fusibles à +155°.

L'acide quinique apparaît ici nettement comme tétralcool, en même temps qu'acide monobasique.

§ V

## ACIDES RHODIZONIQUE ET CROCONIQUE, ETC.

Nous réunissons en un groupe les acides rhodizonique et croconique avec les acides qui s'y rattachent si étroitement, comme :

L'acide oxycroconique, l'acide carboxylique, et les acides hydro, bihydro, trihydrocarboxylique. Tous se transforment les uns dans les autres.

Ces acides, qui fonctionnent en outre, selon toutes les probabilités, comme alcools multivalents, ont néanmoins une constitution inconnue à l'heure actuelle, malgré leurs propriétés si curieuses.

Ils se rapprochent aussi, par certains côtés, du groupe des quinons.

On sait que, soit dans la préparation du potassium, soit, à la longue, quand on conserve ce métal dans l'huile de naphte, on voit se produire des matières noires, grises, vertes, jaunes ou même rouges.

Les mêmes substances prennent naissance dans l'oxydation ménagée de la combinaison obtenue directement au moyen de l'oxyde de carbone et du potassium.

On peut ainsi constituer la série suivante, dans laquelle on saisit facilement la dérivation et les relations des différents acides énumérés ci-dessus.

*Acide trihydrocarboxylique*, $C^{20}H^{10}O^{20}$.
*Acide bihydrocarboxylique*, $C^{20}H^8O^{20}$.
*Acide hydrocarboxylique*, $C^{20}H^6O^{20}$.
*Acide carboxylique*, $C^{20}H^4O^{20}$.

Ces acides ont été étudiés surtout par M. Lerch ; ils représentent, à partir de l'acide carboxylique, différents degrés d'hydrogénation.

Les formules atomiques par lesquelles on les représente leur attribuent à tous la fonction d'alcools tétratomiques.

Ils donnent assez facilement naissance à l'acide rhodizonique, et, ultérieurement, à l'acide croconique.

En effet, l'acide carboxylique, en fixant $2(H^2O^2)$, se dédouble en deux molécules d'acide rhodizonique :

$$\underbrace{C^{20}H^4O^{20}}_{\text{Acide carboxylique}} + 2(H^2O^2) = \underbrace{2(C^{10}H^4O^{12})}_{\text{Acide rhodizonique.}}$$

**L'acide rhodizonique** (ainsi nommé à cause de la couleur rouge de ses sels,

du grec ῥιοδιζω, je colore en rouge) a été entrevu par Berzelius et Wöhler, puis étudié par M. Heller, qui lui a donné son nom, et plus récemment par M. Verner et M. Lerch.

D'après ce dernier, il cristallise en prismes rhombiques incolores, retenant une molécule d'eau, qu'ils perdent à +100°.

Par oxydation il donne naissance à l'acide oxycroconique en même temps qu'il y a fixation d'eau.

Par déshydratation on obtient l'acide croconique (Gmelin).

Cet **acide croconique**, $C^{10}H^2O^{10}$, dérive soit de l'acide rhodizonique par perte d'eau,

$$\underbrace{C^{10}H^4O^{12}}_{\text{Acide rhodizonique.}} - (H^2O^2) = \underbrace{C^{10}H^2O^{10}}_{\text{Acide croconique.}}$$

Soit par simple dédoublement de l'acide carboxylique,

$$\underbrace{C^{20}H^4O^{20}}_{\text{Acide carboxylique.}} = \underbrace{2(C^{10}H^2O^{10})}_{\text{Acide croconique.}}$$

Cet acide cristallise en prismes orangés transparents, il est sans odeur, il rougit le tournesol.

Par oxydation et fixation d'eau il peut fournir de l'*acide oxycroconique* ou *leuconique*, $C^{10}H^8O^{18}$.

Par hydrogénation au moyen de l'acide iodhydrique, il donne naissance à l'*acide hydrocroconique*, $C^{10}H^4O^{10}$ (M. Lerch).

# LIVRE V

## ALCOOLS-ALCALIS ET ALCOOLS-AMIDES

Nous aurons à parler d'un petit nombre seulement de composés de cette nature.

Dans tous les cas, il nous paraît inutile de séparer les dérivés ammoniacaux quels qu'ils soient, du moment qu'ils conservent en même temps la fonction d'alcools.

La principale caractéristique, la composition quaternaire, leur est commune.

La subdivision en deux chapitres se présente dès lors avec évidence.

Chapitre premier : Alcools-alcalis.

Chapitre second : Alcools-amides.

# CHAPITRE I

## ALCOOLS-ALCALIS

La liste n'en est pas nombreuse, surtout si l'on se réduit aux composés alcools-alcalis, en excluant rigoureusement toute autre fonction.

Nous aurons à citer dans ce cas :

Parmi les alcools-alcalis *artificiels*, la névrine, dont les dérivés présentent tant d'importance pour la physiologie animale ou végétale ;

Et, quant aux alcools-alcalis *naturels*, bien que plusieurs alcalis naturels présentent certaines réactions qui les rapprochent des alcools ou des phénols, leur nature, à cet égard, n'est pas fixée avec assez de précision pour qu'il en soit question ici.

Les mieux connus, au point de vue où nous sommes placés, seraient la *solanine* qui déjà figure parmi les glucosides (Voy. p. 371) ;

Et l'*aconitine*, ainsi que son isomère la *pseudo-aconitine ;* mais on sait, d'après les travaux de MM. Wright et Luff, qu'on peut rattacher ces alcalis à l'*aconine*, composé azoté que les auteurs cités plus haut regardent comme un tétralcool.

En admettant comme établi ce point de départ, l'aconitine, par exemple, serait l'éther benzoïque de l'aconine.

Dès lors sa fonction est : triacool-éther-alcali, et nous devons la renvoyer au Livre suivant, consacré aux corps dont la fonction est multiple.

### NÉVRINE

$$\text{Formule}\begin{cases}\text{Équiv. :}\quad C^{10}H^{16}AzO^{4}\ \text{ou}\ \left.\begin{matrix}(C^2H^2)^3\\ C^4H^2(H^2O^2)\end{matrix}\right\}Az^2H^4O,HO\\ \text{Atom. :}\quad (CH^3)^3\,Az\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown C^2H^4.OH\end{matrix}\end{cases}$$

Syn. : *Bilineurine, — Choline, — Sincaline, — Amanitine, — Hydrate de triméthyl-hydroxéthylène-ammonium.*

C'est Strecker, en 1849, qui l'a découverte dans la bile du bœuf et dans celle du porc.

Étudiée ensuite par M. Liebreich et par M. Baeyer, la synthèse en a été réalisée par M. Wurtz.

On la retire le plus souvent de la substance cérébrale, par dédoublement des lécithines, ou du protagon, qui sont des dérivés de la névrine (M. Liebreich).

On l'a extraite du dédoublement de la sinapine $C^{32}H^{23}AzO^{10}$, alcaloïde contenu dans la graine de moutarde (MM. von Babo et Hirschbrunn).

Enfin on l'a rencontrée dans certains champignons, à côté de la *muscarine* $C^{10}H^{13}AzO^4$ (MM. Schmiedeberg et Koppe). La muscarine n'est autre chose que l'aldéhyde de la névrine ; sa formule développée est donc :

$$\left.\begin{array}{l}(C^2H^2)^3\\ C^4H^2(O^2)(-)\end{array}\right\} AzH^4O,HO.$$

Elle a été découverte dans l'*Agaricus muscarius*.

La synthèse de la névrine est facile à exposer. C'est un alcool-alcali dérivant à la fois du glycol et de la triméthylamine.

En opérant comme pour convertir la triméthylamine en hydrate d'ammonium, d'après la méthode générale, c'est-à-dire au moyen d'un éther alcoolique à hydracide, si nous prenons l'éther monochlorhydrique du glycol, à la place de l'éther haloïdique de l'alcool ordinaire, nous aurons l'éther chlorhydrique d'un ammonium quaternaire, dans lequel la seconde valence alcoolique du glycol, non intéressée dans la réaction, demeure intacte dans le produit final qui est un alcool hydraté d'ammonium quaternaire.

Voici les équations qui représentent cette synthèse :

$$\underbrace{(C^2H^2)^3AzH^3}_{\text{Triméthylamine.}} + \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(HCl)}_{\text{Glycol mono-chlorhydrique.}} = C^{10}H^{14}ClAzO^2.$$

La combinaison s'effectue facilement en tubes scellés, à la température de $+100°$.

Cet éther chlorhydrique à son tour, traité par l'oxyde d'argent humide, donne la névrine à l'état isolé (M. Wurtz) :

$$\left.\begin{array}{l}(C^2H^2)^3\\ C^4(H^{22}O^2H)\end{array}\right\} AzH^4O,HO.$$

**Propriétés.** — La névrine est un liquide sirupeux, incolore, très alcalin.

Elle se dissout facilement dans l'eau.

**Réactions.** — Sous les influences les plus diverses elle fournit de la triméthylamine, et même par simple ébullition en présence de l'eau.

Par oxydation elle donne la muscarine d'abord, qui est son aldéhyde comme on l'a dit plus haut.

Puis la *bétaïne* ou *oxynévrine* $C^{10}H^{13}AzO^6$, qui est un alcali-acide.

On voit déjà que la névrine peut être envisagée comme générateur d'un groupe de produits importants, sans parler ici de ses isomères ou homologues, dont l'étude sera faite ailleurs (Voy. Ammoniums).

Ses relations les plus curieuses sont à coup sûr celles qu'elle présente avec le groupe des lécithines.

Ces *lécithines*, qui se distinguent les unes des autres par la nature de l'acide gras qui entre dans la constitution de l'acide dérivé de la glycérine (acide distéarinophosphoglycérique, dimargarinophosphoglycérique, etc.), sont des éthers de la névrine, dans lesquels cette dernière joue le rôle d'alcool.

Ce sont donc des éthers extrêmement complexes, à la fois minéraux et organiques, dans lesquels persiste la fonction alcaline de la névrine, avec une fonction acide appartenant à l'acide phosphorique.

Cette constitution a été indiquée p. 251, nous n'avons donc pas à y revenir plus longuement en ce moment.

# CHAPITRE II

## ALCOOLS - AMIDES

La formation des alcools-amides est facile à déduire de la réaction réciproque de l'ammoniaque sur les alcools-acides, ou bien de celle des alcools-alcalis sur les acides.

Dans chacun des cas, la combinaison de l'acide avec l'alcali azoté, suivie d'élimination d'eau, donne naissance à un amide qui conserve la fonction ou les fonctions alcooliques coexistantes dans les composés générateurs.

On prévoit donc un nombre presque indéfini d'alcools-amides, mais la plupart sont peu connus, ou bien ont été étudiés par les chimistes en qualité d'amides, plutôt que comme alcools. Dès lors nous aurons peu de types à citer, les corps en question étant décrits en détail à propos des AMIDES.

Deux types, choisis parmi les plus simples, nous suffiront à indiquer les relations du groupe.

## GLYCOLLAMIDE

$$\text{Formule}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots & C^4H^3Az^2(H^2O^2)\\ \text{Atom.} \ldots & C^2H^5AzO^2.\end{cases}$$

Ce corps, découvert par Dessaignes, nous servira d'exemple pour les nombreux alcools-amides qui dérivent des acides-alcools $C^{2n}H^{2n}O^6$ et de l'ammoniaque.

C'est l'amide de l'acide glycollique ou oxyacétique.

Il est isomère avec le glycocolle.

Il a été obtenu initialement en traitant le glycollide, ou anhydride glycollique, $C^4H^2O^4$, par l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4H^2O^4}_{\text{Glycollide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6AzO^4}_{\text{Glycollamide.}}$$

Ou bien en décomposant le *tartronate d'ammoniaque* par la chaleur :

$$\underbrace{C^6H^4O^{10}AzH^3}_{\text{Tartronate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycollamide.}} + H^2O^2 + C^2O^4.$$

De ces deux modes de formation, le premier est en quelque sorte une méthode générale. Tous deux ont été indiqués par Dessaignes.

M. Heintz a montré qu'on peut aussi préparer le même corps en traitant l'éther glycollique par l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^6)}_{\text{Éther glycollique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycollamide.}} + C^4H^6O^2.$$

**Propriétés.** — Cristaux fusibles à + 120°.

La potasse, comme les acides, régénère l'acide glycollique et l'ammoniaque avec fixation de $H^2O^2$.

**Dérivés.** — Avec l'acide chlorhydrique, M. Heintz a obtenu un *éther* cristallisable $C^4H^5AzO^2(HCl)$.

## SALICYLAMIDE

$$\text{Formule} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^5AzO^2(H^2O^2) \\ \text{Atom.} \ldots & C^7H^7AzO^2 \text{ ou } C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO.AzH^2. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

M. Cahours l'a obtenue, le premier, en traitant par l'ammoniaque l'essence de Winter green, ou éther méthylsalicylique. Le mode le plus avantageux consiste à opérer en solution alcoolique. Il suffit d'évaporer pour voir cristalliser la salicylamide, que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

**Propriétés.** — Aiguilles longues et brillantes, d'une teinte jaunâtre.

Point de fusion + 142°.

Point d'ébullition + 270°.

Insoluble dans l'eau froide, elle se dissout dans l'eau bouillante.

**Réactions.** — Rougit légèrement le tournesol.

Portée à une température supérieure à + 270°, elle se sublime en partie, et se change en partie en *salicylonitrile* $C^{14}H^5AzO^2$ (M. Limpricht).

**Dérivés.** — La fonction phénolique est le point de départ de la formation de *dérivés métalliques* qui sont de tout point semblables aux phénates.

Plusieurs sont cristallisables, et tous sont décomposés par l'acide carbonique (M. Limpricht).

D'autre part, l'action des chlorures benzoïque et cuminique sur la salicylamide a donné à Gerhardt et Chiozza :

La **benzoylsalicylamide**, $C^{28}H^{11}AzO^{6}$.

La **cumylsalicylamide**, $C^{34}H^{17}AzO^{5}$.

Ces deux corps cristallisent en aiguilles très déliées.

Depuis, M. Limpricht a fait connaître :

L'**éthylsalicylamide**, $C^{18}H^{11}AzO^{4}$.

Cristaux volumineux, fusibles à +110°.

MM. Kraut, Schröder et Prinzhorn ont décrit une **isopropylsalicylamide** $C^{20}H^{15}AzO^{4}$,

Et M. Grimaux la **méthylsalicylamide** $C^{16}H^{9}AzO^{4}$.

Aiguilles fusibles à +129°.

Ces trois derniers corps sont des éthers mixtes de la fonction phénolique.

# LIVRE VI

## ALCOOLS A FONCTION MULTIPLE

Jusqu'à présent nous n'avons envisagé que des corps à fonction double, dont une au moins alcoolique ou phénolique.

Dès lors, comprendre dans un même livre les corps à fonction multiple, jouant en même temps le rôle d'alcools, c'est délimiter un champ très vaste, et même, théoriquement, plus vaste qu'aucun de ceux qui précèdent.

En revanche, ce champ si vaste est, pour ainsi dire, inexploré jusqu'à présent; et toujours pour la même raison, à savoir le défaut d'expériences assez nombreuses et concordantes pour permettre de discuter avec quelque certitude le nombre et la nature des différentes fonctions qui se superposent dans un même corps.

Nous n'aurons donc à présenter ici que quelques types, pris parmi les plus importants, ou chez lesquels on voit la fonction alcoolique ou phénolique se multiplier et manifester, à un degré quelconque, sa prédominance.

C'est ainsi qu'on trouvera un essai de ce genre à propos de l'acide ellagique, dont la formule encore indécise et l'ensemble des réactions nous ont paru demander d'être examinés à ce point de vue.

Les relations et la nature des fonctions alcoolique ou phénolique seraient particulièrement intéressantes à fixer et à distinguer des fonctions voisines.

Faute de points d'appui, nous ne nous engagerons pas dans cette voie, que nous ne pourrions parcourir d'une manière suivie, sauf dans les cas où nous y serons naturellement portés par la nature du sujet lui-même.

Nous profiterons, d'autre part, de toutes les occasions qui nous seront offertes, de tirer de ce groupe, pour ranger à côté des alcools qui leur donnent naissance, les composés dont les relations de dérivation sont suffisamment établies. C'est ainsi par exemple que l'aurine et l'acide rosolique, et surtout le vaste ensemble des phtaléines et de leurs dérivés, rentrent au chapitre de chaque phénol respectif.

Comme classification, le principe est toujours le même. Autant que possible, faire passer en avant les corps à fonction alcoolique et, dans les fonctions concomitantes, celles qui s'en rapprochent le plus (éthers, aldéhydes, acides, alcalis, etc.).

Les phénols viennent ensuite. Toutefois, parmi les exemples que nous citerons, les plus importants appartiennent à la classe des phénols, comme l'acide tannique et les tannins, l'acide ellagique.

# VANILLINE

Formule { Équiv. . . . $C^{16}H^8O^6$
Atom. . . . $C^6H^3 \begin{cases} CHO\,(1) \\ OH\,(4) \\ OCH^3\,(3) \end{cases}$ }

Syn. : *Aldéhyde méthylprotocatéchique.*

Sa nature a été élucidée par les travaux de M. Tiemann et de ses collaborateurs, auxquels est due également la synthèse de ce produit intéressant.

Son histoire chimique est généralement placée à côté des aldéhydes, nous ne la décrirons pas ici.

Rappelons seulement que, par hydrogénation, la vanilline donne naissance à l'alcool vanillique (Voy. p. 686) et à l'hydrovanilloïne (Voy. p. 693).

Notons aussi qu'en se combinant à l'acide acétique (en opérant comme pour préparer la coumarine au moyen de l'aldéhyde salicylique) elle donne naissance à une *vanillo-coumarine*

$$C^{20}H^8O^6,$$

qui, traitée par la soude, passe à l'état d'*acide férulique* $C^{20}H^{10}O^8$, identique avec l'acide méthylcaféique.

# GLUCOSIDES A FONCTION COMPLEXE

Sans entreprendre de décrire ces corps, rappelons tout d'abord un certain nombre de glucosides à fonction complexe qui viendraient se placer théoriquement à cet endroit.

Ils ont été, pour la plupart, indiqués à la suite du glucose, autour duquel sont groupés les plus importants glucosides (Voy. p. 364).

Ceux d'entre eux qui sont à fonction complexe comptent d'ailleurs parmi les plus intéressants par leur constitution et la variété de leurs dédoublements.

Il nous suffira de citer :

L'acide amygdalique,

L'amygdaline,

L'acide myronique,

La jalapine, etc., etc.

La liste complète en serait fort longue et, comme il est facile de le prévoir, elle irait graduellement jusqu'aux nombreux composés de ce genre, dont la constitution demeure encore incertaine, et que nous retrouverons au Livre VII, en terminant les alcools à fonction mixte.

# MÉCONINE

Formule { Équiv. . . . $C^{20}H^{10}O^{8}$.
Atom. . . . $C^{10}H^{10}O^{4}$.

La découverte en a été faite, en 1826, par Dublanc, et c'est Couerbe le premier qui l'a obtenue à l'état de pureté.

La méconine prend naissance dans diverses circonstances.

L'acide opianique, qui est à la fois acide-éther-aldéhyde, peut, sous l'influence de l'hydrogène naissant, transformer sa fonction aldéhyde en fonction alcoolique, et alors c'est la méconine qui constitue le produit de la réaction (MM. Matthiessen et Foster) :

$$\underbrace{C^{20}H^{10}O^{10}}_{\text{Acide opianique.}} + H^2 = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{8}}_{\text{Méconine.}} + H^2O^2.$$

Cet acide opianique peut être envisagé comme dérivé d'un alcool à fonction mixte, $C^{20}H^{12}O^{10}$, qu'on n'a pas encore isolé.

Cet alcool prendrait d'abord naissance, la méconine en serait l'anhydride.

Un second mode de formation de la méconine, à partir de l'acide opianique, consiste à faire bouillir cet acide avec une solution concentrée de potasse.

Il se forme en même temps de l'*acide hémipinique* qui diffère de l'acide opianique, en ce que la fonction aldéhyde s'est changée en fonction acide. L'acide hémipinique est donc acide bibasique-diéther :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{10}O^{10})}_{\text{Acide opianique.}} = \underbrace{C^{20}H^{20}O^{8}}_{\text{Méconine.}} = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{12}}_{\text{Acide hémipinique.}}$$

(MM. Matthiessen et Foster.)

La narcotine, également, fournit de la méconine, en même temps que de la cotarnine, par son dédoublement à +100°, sous l'influence de l'eau (MM. Matthiessen et Foster) :

$$\underbrace{C^{44}H^{25}AzO^{14}}_{\text{Narcotine.}} = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{8}}_{\text{Méconine.}} + \underbrace{C^{24}H^{15}AzO^{6}}_{\text{Cotarnine.}}$$

**Préparation.** — Dublanc, puis Couerbe, ont extrait la méconine de l'opium. C'était en quelque sorte un produit accessoire de la morphine.

Depuis les travaux de MM. Matthiessen et Forster, on préfère hydrogéner l'acide opianique, ce qui donne la méconine pure.

**Propriétés.** — Prismes hexagonaux incolores, fusibles à +98°.

La méconine est sublimable.

Peu soluble dans l'eau froide, elle est soluble dans l'alcool, l'éther et aussi dans les alcalis.

MM. Matthiessen et Foster la considèrent comme l'éther diméthylique d'une méconine normale $C^{16}H^{6}O^{8}$ qu'ils appellent *norméconine.*

Ce corps n'a pas été isolé jusqu'ici.

**Dérivés.** — D'autre part, les expériences de M. Berthelot ont prouvé que l'acide stéarique peut se combiner à la méconine, laquelle, par conséquent, présente au moins une fonction alcoolique.

En outre, la méconine fournit de nombreux dérivés par substitution. Les principaux ont été décrits par Couerbe et par M. Anderson :

*Chloroméconine*, $C^{20}H^{9}ClO^{8}$ ;

*Bromoméconine*, $C^{20}H^{9}BrO^{8}$ ;

*Iodoméconine*, $C^{20}H^{9}IO^{8}$ ;

*Nitroméconine*, $C^{20}H^{9}(AzO^{4})O^{8}$ ;

Etc.

## ACONITINE

D'après les récents travaux de MM. A. Wright et Luff, l'aconitine pourrait être envisagée comme l'éther benzoïque de l'*aconine,* composé azoté jouant le rôle de tétralcool.

Dès lors, l'aconitine resterait trialcool en même temps qu'éther benzoïque. C'est ce que traduisent les formules suivantes, proposées par les auteurs en question :

$$\underbrace{C^{52}H^{31}AzO^{14}\left\{\begin{array}{l}H^2O^2\\H^2O^2\\H^2O^2\\H^2O^2\end{array}\right.}_{\text{Aconine.}} \qquad \underbrace{C^{52}H^{31}AzO^{14}\left\{\begin{array}{l}H^2O^2\\H^2O^2\\H^2O^2\\C^{14}H^6O^4\end{array}\right.}_{\text{Aconitine.}}$$

La *pseudo-aconitine* de l'*Aconitum ferox* aurait une constitution semblable.

## MUNJISTINE

$$\text{Formule}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{30}H^{8}O^{12}\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{15}H^{8}O^{6}.\end{array}\right.$$

Syn. : *Orange de garance.*

Cette substance, que M. Stenhouse a découverte dans le munjeet, existe aussi dans la garance. Car la xanthine de Kuhlmann (ou orange de garance), étudiée par Runge, puis par M. Rosenstiehl, a été reconnue identique avec la munjistine par MM. Schunk et Roemer, qui la regardent comme l'*acide purpuroxanthine-carbonique.*

Elle cristallise en aiguilles jaune orangé, fusibles à +231° et qui se dédoublent presque aussitôt (+233°) en gaz carbonique et purpuroxanthine.

## MACLURINE

Formule { Équiv. . . . $C^{26}H^{10}O^{12} + H^2O^2$
Atom. . . . $C^{15}H^{10}O^6 + H^2O$

ou $C^6H^3 - (OH)^2$

$\diagdown$ O

$C^6H^3 \lessgtr$ —OH, —$CO^2H$

D'après M. J. Loewe, on trouve à la fois dans le bois jaune : le *morin*, l'*acide morintannique*, et un phénol-éther acide, la *maclurine*, décrite à l'origine par M. Hlasiwetz.

**Propriétés.** — Ce principe, purifié par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante, se présente sous forme de cristaux jaunes, retenant une molécule d'eau, qui se dégage à + 100°.

Elle est peu soluble dans l'eau, environ un deux-centième.

**Réactions.** — Les acides étendus, de même que la potasse fondante, dédoublent la maclurine en *phloroglucine* et *acide protocatéchique*. Et comme, en dehors de ses propriétés phénoliques, la maclurine fonctionne comme acide, il s'ensuit que la phloroglucine éthérifie l'acide protocatéchique, en s'emparant de l'une de ses fonctions phénoliques pour passer à l'état d'éther mixte qui conserve la fonction acide de l'acide protocatéchique, et reste d'autre part triphénol.

**Dérivés.** — Comme dérivé nous citerons la *tribromomaclurine* $C^{26}H^7Br^3O^{12},H^2O^2$, obtenue par M. Benedikt. Elle cristallise en fines aiguilles, solubles dans l'alcool bouillant.

## TANNIN ORDINAIRE

Formule { Équiv. . . . $C^{14}(C^{14}H^6O^{10})(H^2O^2)^2(O^4)$
Atom. . . . $C^{14}H^{10}O^9$.

Syn. : *Acide gallotannique, — Acide digallique.*

Il porte parfois aussi le nom de *tannin de Pelouze*, attendu que c'est à ce chimiste qu'est dû le procédé dont l'industrie se sert encore actuellement pour extraire le tannin de la noix de galle.

Toutefois, la découverte de ce produit est antérieure à Pelouze, elle remonte à la fin du dix-huitième siècle, et c'est Lewis qui a le premier isolé le tannin. Mais son étude chimique est due principalement à Pelouze d'abord, ensuite à M. H. Schiff, qui a fait connaître ce qu'on sait aujourd'hui de plus certain sur la nature de ce corps.

**Modes de formation.** — M. H. Schiff a fait voir qu'on obtient de l'acide digallique :

1° En chauffant, à +120°, l'acide gallique avec de l'oxychlorure de phosphore :

$$\underbrace{4(C^{14}H^{6}O^{10})}_{\text{Acide gallique.}} + PCl^{3}O^{2} = \underbrace{2(C^{28}H^{10}O^{18})}_{\text{Acide digallique.}} + PHO^{6} + 3HCl$$

2° Quand on traite, à l'ébullition, les solutions aqueuses d'acide gallique par l'acide arsénique.

Dans ces formations, les deux molécules galliques se combinent, ou plutôt s'éthérifient réciproquement, l'une intervenant par une fonction acide, l'autre par une fonction phénolique, et le produit résultant est un pentaphénol-éther-acide monobasique.

En effet, l'action de l'acide acétique anhydre fournit un *éther pentacétique*

$$C^{14}[C^{14}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}(O^{4})](C^{4}H^{4}O^{4})^{2}(O^{4}).$$

Tel est l'acide digallique, ou tannin de la noix de galle, considéré à l'état de pureté chimique.

Dans la nature il est, comme nous l'avons indiqué à propos de l'acide gallique (Voy. p. 749), mêlé à différents glucosides et peut-être même combiné avec eux.

On l'a rencontré dans le sumac, mais surtout dans l'écorce de chêne, et plus abondamment encore dans la noix de galle, sorte d'excroissance provoquée sur différents chênes, et en particulier sur le *Quercus infectoria*, par la piqûre d'un insecte, le *Cynips gallæ tinctoriæ*. De là le nom d'acide gallotannique, ou tannin de la noix de galle.

**Préparation.** — C'est, à peu de chose près, le procédé Pelouze qui sert encore.

On introduit la noix de galle concassée dans une allonge dont le col est en partie fermé par un tampon de coton, l'orifice supérieur étant bouché à l'émeri.

On place le tout sur une carafe (fig. 45) et on verse sur la poudre grossière de l'éther du commerce qui contient à la fois de l'alcool et de l'eau.

On peut aussi employer pour la lixiviation un mélange de 4 parties d'éther pour 1 partie d'alcool ordinaire. On peut enfin agiter l'éther du commerce avec de l'eau pour le saturer de ce liquide.

On verse d'abord, sur la noix de galle, à peu près autant d'éther aqueux qu'il en faut pour l'imbiber complètement, puis on abandonne les choses à elles-mêmes pendant 24 heures, l'appareil étant bien bouché.

Souvent l'allonge est munie à sa partie inférieure d'un robinet qui permet d'établir à volonté la communication avec la carafe, et de régler la rapidité de l'écoulement.

Le lendemain, on laisse écouler le liquide dans la carafe et on verse de temps en temps de l'éther aqueux par la tubulure supérieure, de manière à employer environ 10 parties d'éther aqueux pour l'épuisement de la noix de galle.

Le liquide ne tarde guère à se partager dans la carafe en deux ou trois couches.

Une couche inférieure est formée par une dissolution de tannin dans l'éther aqueux, avec des traces d'alcool.

Une couche moyenne, formée de tannin dissous dans de l'eau saturée d'éther. (Cette couche moyenne, plus longue à se séparer, ne s'observe pas dans toutes les opérations.)

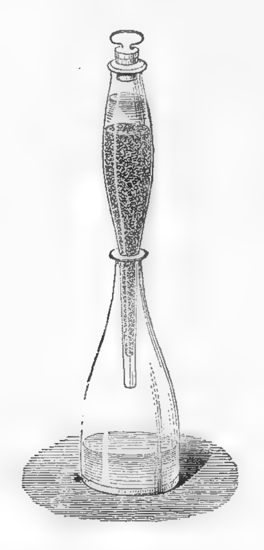


Fig. 43.

Enfin une couche supérieure, incolore, qui est de l'éther presque pur, retenant des traces d'acide gallique et de tannin.

La couche inférieure est séparée au moyen d'un entonnoir à robinet, lavée à l'éther, puis évaporée rapidement. Le résidu est le tannin, en masse jaunâtre boursouflée. L'industrie le prépare en grand, dans des appareils soigneusement clos, où toute déperdition d'éther est évitée.

**Propriétés.** — Le tannin se présente en poudre légère, amorphe, jaunâtre, très astringente.

Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

La préparation est basée, comme on l'a vu, sur le jeu de ces différentes solubilités. Le tannin en effet est, de toutes les substances contenues dans la noix de galle, le plus soluble dans l'eau et le moins soluble dans l'éther.

**Réactions.** — Sous l'influence de la chaleur, le tannin commence par fondre, vers + 210°, puis il fournit les mêmes produits que l'acide gallique chauffé, savoir : du *pyrogallol*, $C^{12}H^6O^6$, qui se sublime, avec résidu d'*acide métagallique* $C^{24}H^8O^8$, et dégagement d'*acide carbonique*.

En solution aqueuse, le tannin précipite les sels de fer en bleu, et en blanc les solutions d'albumine et de gélatine. En contact avec de la peau fraîche, la totalité du tannin est fixée par la matière animale, qui devient insoluble et imputrescible. Cette fixation est assez nette pour pouvoir servir avantageusement au dosage de l'acide tannique.

Exposées à l'air, les solutions d'acide tannique absorbent l'oxygène, il se forme de l'acide gallique, et il y a dégagement d'acide carbonique.

L'action est notablement plus rapide en liqueur alcaline. Si l'on emploie l'ozone ou l'air ozonisé, le tannin, même à l'état solide, est attaqué, fluidifié d'abord, puis totalement changé en eau et acide carbonique. En liqueur aqueuse le résultat est le même; toutefois, vers la fin de l'expérience, on peut constater la présence d'une matière qui réduit la liqueur de Fehling (M. Gorup-Besanez).

Les solutions de tannin présentent une réaction acide au tournesol. Elles réduisent les sels d'or, d'argent et les liqueurs cupro-alcalines.

Beaucoup de sels métalliques sont aussi précipités par le tannin, il en est ainsi pour l'émétique, les sels de plomb, de fer, etc.

Les alcaloïdes végétaux sont également précipités par le tannin, de même que les solutions amidonnées ou protéiques.

Les acides minéraux étendus dédoublent, à l'ébullition, le tannin en acide gallique (Liebig) et le même dédoublement s'effectue en présence des alcalis étendus (Rochleder et Kawalier), et mieux, sous l'influence de l'*Aspergillus niger* ou du *Penicillium glaucum* dans la fermentation gallique.

Enfin l'acide digallique, comme phénol polyatomique, se prête à la formation de plusieurs séries d'éthers. Nous avons cité le plus intéressant d'entre eux, l'*éther pentacétique* de M. H. Schiff, qui contribue à fixer la nature et la fonction complexe de ce produit.

## TANNINS

Nous mentionnerons en un seul groupe, à la suite du tannin ordinaire, les différents composés désignés sous le nom de tannins.

Ils sont très répandus dans le règne végétal.

Ce sont des corps légèrement acides, amorphes, astringents, qui précipitent les sels de fer, l'albumine, la gélatine et la plupart des alcaloïdes végétaux.

Ils sont altérables, et facilement oxydables, surtout en présence des alcalis.

Confondus à l'origine, on n'a pas tardé à les distinguer les uns des autres en leur donnant des noms rappelant la source qui les fournit ordinairement, ou celle dont on les a extraits pour la première fois.

C'est ainsi que le tannin ordinaire est devenu l'*acide gallotannique* et qu'on a groupé à côté de lui :

L'*acide cafétannique*,
L'*acide cachoutannique*,
L'*acide morintannique*,
L'*acide quercitannique*,
L'*acide quinotannique*, etc.

La plupart de ces corps ont été d'abord classés parmi les glucosides. Il a fallu des recherches nombreuses et patientes pour séparer la notion glucoside de la notion tannin, et, parmi les tannins cités plus haut, il en est quelques-uns encore dont la constitution est véritablement celle des glucosides.

L'*acide quinotannique* des quinquinas, qui précipite les sels de fer en vert, est

un corps amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool, qui se dédouble en *rouge cinchonique* et *glucose* :

$$\underbrace{C^{84}H^{48}O^{42}}_{\text{Acide quinotannique.}} = C^{12}H^{12}O^{12} + \underbrace{3(C^{24}H^{12}O^{10})}_{\text{Rouge cinchonique.}}$$

L'*acide cafétannique*, qui précipite les sels de fer en vert, mais ne précipite pas la gélatine, se dédouble diversement en présence de la potasse, suivant la température et la concentration.

La potasse aqueuse le dédouble, à l'ébullition, en *glucose* et *acide caféique*,

$$C^{18}H^8O^4.$$

Tandis que la potasse fondante le transforme en acide protocatéchique.

Et la distillation sèche fournit de la pyrocatéchine.

Il se rapproche ainsi des catéchines.

Ces tannins sont connus de longue date. Ils sont accompagnés, dans les produits naturels, de substances jouissant de propriétés analogues, parmi lesquelles nous citerons :

Les *catéchines*, dont l'acide catéchique du cachou est le type. Elles précipitent les sels de fer en noir verdâtre, mais sont sans action sur la gélatine.

Par distillation sèche, elles donnent de la pyrocatéchine. La potasse fondante les décompose en phloroglucine, acide protocatéchique et acide gras.

Les *acides œnoliques*, qui se rencontrent dans les matières colorantes des vins (M. Gautier), sont très voisines des catéchines.

Ils se dédoublent en phloroglucine et acide caféique, ou acide protocatéchique et acides gras (M. Gautier).

Il en est de même pour l'acide morintannique et la maclurine (Voy. p. 769).

Enfin, dans ces temps derniers on a décrit les corps suivants comme se rattachant au groupe des tannins :

*Acide tannaspidique.* — Syn. : Ptéritannique.

*Acide ellagotannique.* — Trouvé dans l'écorce de chêne et dans les gousses de libidibi par M. Loewe.

*Acide tannécortépinique.* — Extrait par M. Kawalier de l'écorce de sapin d'Écosse.

*Acide tanningénique.* — Syn. : Catéchine, cachou.

*Acide tannopinique.* — Rencontré dans les feuilles aiguillées du pin d'Écosse par MM. Rochleder et Kawalier.

*Phlobaphène.* — Syn. : *rouge quercique* (M. Boettinger). Sorte d'anhydride de l'acide quercitannique, etc.

Cet ensemble de faits montre que le groupe des tannins est loin d'être homogène.

La constitution des principaux types est à peine connue.

On voit néanmoins qu'ils paraissent jouer le rôle d'alcools-éthers-acides plus ou moins bien caractérisés.

On se contente, jusqu'à présent, de les séparer en deux catégories :

1° Tannins qui précipitent en bleu les sels de fer et fournissent de l'acide pyrogallique quand on les décompose par la chaleur.

Le type est le tannin de noix de galle. Des tannins de même genre se rencontrent dans les écorces de chêne, de peuplier, de noisetier, de poirier, etc., dans les feuilles d'*Uva ursi*.

2° Tannins qui précipitent en vert les sels de fer et donnent de la pyrocatéchine par distillation sèche.

Ce sont ceux du cachou, du quinquina, du café, du morin, les catéchines, le tannin du ratanhia, etc.

M. Wagner distingue, à un point de vue plus spécial, les tannins en tannins *physiologiques* qui se rencontrent dans les tissus végétaux à l'état normal,

Et tannins *pathologiques* provenant de maladies (piqûres d'insectes, etc.). Ces derniers tannins ne seraient pas susceptibles de former avec la gélatine de combinaisons imputrescibles.

## ACIDE ELLAGIQUE

Formule { Équiv. $C^{28}H^{8}O^{18}+H^{2}O^{2}$
Atom. $C^{14}H^{6}O^{8}+2(H^{2}O)$.

Syn. : *Acide bézoardique*.

L'acide ellagique a été découvert par Braconnot.

Son étude a été développée successivement par MM. Chevreul, Wöhler, Pelouze, Taylor, Lipowitz, et dans ces temps derniers par MM. H. Schiff, Loewe, Barth et Goldschmiedt, Ernst et Zwenger, Rembold, etc.

Initialement, on le tirait des bézoards orientaux, sorte de concrétions animales, que l'on distingue des autres bézoards par l'absence de l'acide lithofellique.

On l'a rencontré depuis dans la tormentille, le grenadier, l'écorce de pin, etc.

De nos jours, on l'extrait des produits de la fermentation des noix de galle, et aussi des gousses de libidibi (*Cæsalpinia coriaria*), dans lesquelles M. Loewe a découvert une forte proportion d'acide ellagotannique, dont le dédoublement donne, par déshydratation, l'acide ellagique.

Le même chimiste regarde comme probable l'existence de l'acide ellagotannique dans l'écorce de chêne ; en tout cas, il a retiré l'acide ellagique du tan ayant servi à la préparation du cuir.

**Modes de formation.** — Ils rappellent de bien près ceux du tannin ordinaire.

1. Le perchlorure de phosphore, l'iode ou l'acide arsénique sirupeux, transforment l'acide gallique en acide ellagique.

Et même, par simple saponification, à +60°, de l'éther éthylique de l'acide gallique par le carbonate de soude, M. Zwenger a obtenu de l'acide ellagique.

2. A côté de ces formations synthétiques, citons par voie analytique :

L'acide ellagotannique se changeant avec perte d'eau, dès l'ébullition (et plus nettement encore à +110°), en acide ellagique :

$$\underbrace{C^{28}H^{10}O^{20}}_{\text{Acide ellagotannique.}} = (H^2O^2) + \underbrace{C^{28}H^8O^{18}}_{\text{Acide ellagique.}}$$

La fermentation gallique du tannin et des glucosides qui l'accompagnent, se complique le plus souvent d'une fermentation ellagique, dans laquelle l'acide ellagique se forme, sous l'influence de certains microbes, aux dépens du tannin ou de l'acide gallique.

C'est dans ces conditions que la découverte en a été faite par Braconnot.

**Préparation.** — Aujourd'hui on trouve plus avantageux d'extraire l'acide ellagique des gousses de libidibi. On en fait d'abord un extrait alcoolique qu'il suffit de chauffer en vase clos, à +110°, pour avoir l'acide ellagique (M. Loewe). Et même on peut, d'après MM. Barth et Goldschmiedt, se contenter de faire bouillir avec de l'eau, d'évaporer en consistance sirupeuse et de reprendre par l'alcool qui enlève diverses impuretés. Le rendement est d'environ 5 à 6 pour cent.

**Propriétés.** — Poudre cristalline jaunâtre, dépourvue de saveur. Densité : 1,66. Peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Se déshydrate au dessus de +100°, et devient $C^{28}H^6O^{16}$, anhydre qui reprend $H^2O^2$ au contact de l'eau ou de l'air humide.

**Réactions.** — L'acide ellagique se combine aux bases et donne des sels mono et bimétalliques.

L'*ellagate neutre de soude*, $C^{14}H^6Na^2O^{10}$, cristallise en aiguilles jaunes microscopiques (MM. Barth et Goldschmiedt).

L'hydrogène naissant de l'amalgame de sodium fournit une série de dérivés encore peu étudiés (M. Rembold).

Chauffé avec un excès de poudre de zinc, l'acide ellagique se décompose au rouge sombre, en donnant du *fluorène*.

**Dérivés.** — La potasse fondante donne naissance à des produits qui varient avec la durée de la réaction.

Au bout de quelques minutes, on peut isoler le composé $C^{26}H^8O^{14}$, cristallisable en aiguilles à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool.

Mais si l'on continue l'expérience jusqu'au point où un essai se dissout presque entièrement dans l'eau acidulée, on obtient alors, au moyen de l'éther, le corps

$$C^{24}H^{10}O^{12},$$

isomère de l'*hexaoxydiphényle* dérivé de l'hydrocérulignone par M. Liebermann (Voy. p. 656).

Si l'on réserve à ce dernier corps la lettre α, on appellera β — *hexaoxydiphényle* le corps qui résulte de la fusion potassique de l'acide ellagique. Il a été découvert et étudié par MM. Barth et Goldschmiedt.

Il cristallise en aiguilles blanches, de même que le $\gamma$—*hexoxydiphényle*, isomère du précédent, qui s'obtient quand on substitue la soude à la potasse.

Ces dérivés, qui établissent certaines relations entre le diphénylène et l'acide ellagique, ont conduit certains chimistes à envisager ce corps comme l'anhydride interne d'un acide *hexaoxydiphényldicarbonique*.

Ce qui, en notation atomique, se représenterait par :

$$\begin{array}{l} (OH)^2.C^6H\left\langle\begin{array}{l}CO-\\O\end{array}\right. \\ \quad\;| \\ (OH)^2.C^6H\left\langle\begin{array}{l}CO\\O\end{array}\right. \end{array}$$

Mais cette interprétation refuserait à l'acide ellagigue toute espèce de fonction acide, et s'appliquerait uniquement, en tout cas, à l'anhydride $C^{28}H^6O^{16}$ (ou $C^{14}H^6O^8$). Reste à savoir si telle est bien la formule de l'acide ellagique lui-même.

Les acides chlorhydrique ou iodhydrique attaquent difficilement l'acide ellagique, qui résiste encore à la température de $+200°$.

L'action de l'acide acétique, anhydre à $+150°$, a donné à M. Schiff un *éther tétracétique*, peu soluble dans l'eau, l'alcool ou l'acide acétique.

MM. Barth et Goldschmiedt, qui ont répété ces expériences, sont tentés d'admettre en outre la production d'un *éther pentacétique*, qui dans ce cas correspondrait à un isomère de l'acide digallique, fonctionnant comme phénol pentatomique, acide bibasique, en même temps qu'éther. Le dérivé tétracétique représente alors un anhydride.

Rien ne prouve, d'ailleurs, que l'acide ellagique ne soit pas un métamère de l'acide digallique, formé simplement par échange de deux valences phénoliques fournies chacune par une molécule d'acide gallique.

Il est vrai que la déshydratation, à 100-120°, enlève $2(H^2O^2)$, mais alors on n'est pas sûr d'avoir affaire à l'acide ellagique lui-même. Il est permis de penser que c'est un anhydride, différent par ses propriétés, de l'acide ellagique, en lequel il se transforme, d'autre part, quand on le met à nouveau au contact de l'eau.

Les divergences qui existent au sujet de la formule de l'acide ellagique ne paraissent pas avoir d'autre cause que ces hydratation et déshydratation faciles, qui rendent compte de la formation de l'acide ellagique avec élimination d'eau, en liqueur aqueuse, à la température de $+110°$; et aussi de la séparation de $2(H^2O^2)$, au lieu de $H^2O^2$ seulement, dans le doublement de la molécule gallique, séparation réduite à $H^2O^2$ dans le cas de l'éther pentacétique.

D'ailleurs, reste toujours la fonction biacide constatée par les expériences de de MM. Barth et Goldschmiedt, qui ont obtenu un *ellagate disodique*, en dissolvant l'acide dans la soude, et éliminant l'excès d'alcali par un courant de gaz carbonique.

Le *sel disodique* cristallise en fines aiguilles.

Ainsi donc, pour l'acide ellagique, rien, jusqu'à nouvel ordre, ne force à sortir de l'interprétation très simple qui découle des expériences de M. Schiff, et consiste

à regarder l'acide gallique comme un acide digallique formé aux dépens de deux fonctions phénoliques, avec élimination de $2(H^2O^2)$, le produit restant phénol tétratomique, en même temps qu'éther et acide bibasique :

$$C^{14}[C^{14}(H^2O^2)^2(O^4)](H^2O^2)^2(O^4).$$

L'éther tétracétique est alors

$$C^{14}[C^{14}(C^4H^4O^4)^2(O^4)](C^4H^4O^4)^2(O^4).$$

On peut même prendre comme point de départ le phénol pentatomique-éther mixte phénolique et acide bibasique, qui fournit avec facilité divers anhydrides, si les expériences de MM. Barth et Goldschmied reçoivent confirmation définitive.

# LIVRE VII

## ALCOOLS A FONCTION COMPLEXE, MAIS PEU CONNUE

Ce groupe arrive nécessairement en dernier lieu.

Il serait facile, mais en même temps inutile à notre avis, de le développer comme nombre. Nous croyons mieux faire de le réduire à une liste, dans laquelle on trouvera des représentants dont l'origine, la fonction et les caractères sont suffisamment dissemblables pour donner une idée de la diversité des corps qui peuvent se rencontrer ici.

En raison même de la nature indéterminée des composés de toute espèce qui se trouvent réunis, sans autre lien que l'incertitude où nous demeurons à leur sujet, il est superflu de tenter une classification méthodique.

L'ordre artificiel est seul applicable, et dans ce cas l'ordre alphabétique nous paraît supérieur à tous les autres. C'est celui que nous adopterons, en vue, tout au moins, de faciliter la rapidité des recherches.

Cela ne nous empêchera pas, toutes les fois que le côté expérimental permettra une interprétation vraisemblable, de rappeler les idées ou les formules, même constitutives, proposées par les auteurs.

On rencontre évidemment, ou l'on peut rencontrer à cet égard, tous les degrés de la probabilité jusques et y compris l'incertitude et l'indétermination, car certains corps pourraient peut-être passer dans les cadres précédents. A coup sûr, on y a déjà cité des composés dont les formules ou la constitution sont loin d'être définitivement arrêtées.

Tout cela est donc provisoire et n'a d'autre objet que de présenter une ébauche dont rien, dans les détails, ne saurait être irrévocable.

## CAMPHÉROL

Formule : $C^{20}H^{16}O^{4}$.

MM. Schmiedeberg et Meyer ont tiré ce composé du dédoublement de l'acide camphoglycuronique. (Voy. p. 743).

C'est un isomère des oxycamphres de M. Wœhler et de M. Schiff.

Il cristallise en lamelles incolores et irrégulières, fusibles à +198°.

Il est dextrogyre. L'oxydation le transforme en acide camphorique ordinaire.

Enfin, on a pu en obtenir des éthers, ce qui établit au moins sa fonction alcoolique.

## CARYOPHYLLINE

Formule : $(C^{20}H^{16}O^{2})^{n}$.

Ce corps, dont la formule n'est pas encore définitivement connue, paraît jouer le rôle d'un alcool, puisqu'il se combine à l'acide acétique anhydre pour donner un éther cristallisable et fusible à + 184° (M. E. Hjelt).

## CATÉCHINES

Formule : $C^{42}H^{20}O^{18}$(?)

Groupe de corps tirés des différents cachous et étudiés par MM. Gautier, Etti, Liebermann et Tauchert, etc. (Voy. p. 775).

L'une de ces catéchines, récemment obtenue à l'état cristallisé par M. Liebermann et Tauchert, répond à la formule $C^{42}H^{20}O^{18}$ quand elle est anhydre.

Cristallisée dans l'eau, elle retient $5(H^{2}O^{2})$.

Ce corps joue le rôle d'alcool diatomique, puisque l'anhydride acétique le transforme en éther diacétique.

Mais il est facile de voir qu'on est encore éloigné de connaître la constitution des composés de ce groupe.

## CITRONELLOL

Formule : $C^{32}H^{16}O^{2}$ (M. Gladstone).

Partie oxygénée de l'essence d'*Andropogon nardus*. C'est un corps lévogyre, bouillant vers +210°.

Avec le perchlorure de phosphore on obtient un chlorhydrate $C^{32}H^{16}(HCl)$ qui se décompose quand on le chauffe en acide chlorhydrique et en terpène.

## COLOPHONINE

Formule : $C^{20}H^{22}O^{6}$ (M. Tichborne). $C^{14}H^{14}O^{4}$ (M. Anderson).

Se forme un peu à la manière de la terpine, quand on abandonne à l'oxydation lente une quantité un peu considérable de *vive essence* (produit de la distillation de la colophane).

L'hydrate cristallise facilement en grands prismes incolores, fusibles vers + 106°.

## COSINE

Formule { Équiv. . . . $C^{62}H^{38}O^{20}$. <br> Atom. . . . $C^{31}H^{38}O^{10}$.

Principe cristallisé extrait du Kousso (*Brayera anthelminthica*), par MM. Flückiger et Buri.

Cristaux d'un jaune de soufre, fusibles à + 142°.

L'anhydride acétique fournit un *éther hexacétique*.

En admettant la formule indiquée, la cosine serait donc alcool hexatomique, présentant, en outre, d'autres fonctions encore mal définies.

## COTOÏNE

Formule : $C^{44}H^{18}O^{12}$.

Principe cristallisé, extrait par M. Jobst de l'écorce de coto, laquelle a fourni en outre à MM. Jobst et O. Hesse une série de corps analogues :

*Paracotoïne* $C^{38}H^{12}O^{12}$,
*Oxyleucotine* $C^{34}H^{32}O^{12}$,
*Hydrocotoïne* $C^{30}H^{14}O^{8}$,
Etc.

La cotoïne fournit un *éther tétracétique*, mais la constitution de ces différents corps est inconnue.

## COUMARINE

Formule : $C^{18}H^{6}O^{4}$.

On n'est pas fixé d'une manière définitive sur la constitution de ce corps, non plus que sur celle des autres coumarines homologues. On peut les envisager comme des anhydrides des acides oxycinnamiques ou coumariques, qui sont des *acides-phénols*.

L'*acide orthoxycinnamique* $C^{18}H^{8}O^{6}$, perdant $H^{2}O^{2}$, donne naissance à la coumarine (anhydride interne de M. Baeyer).

La synthèse en a été faite par M. Perkin à partir de l'aldéhyde salicylique.

## CURCUMINE

Formule : $C^{20}H^{10}O^{6}$.

Cette substance, découverte par Vogel et Pelletier en 1815, obtenue cristallisée par M. Daube, se prépare en traitant par la benzine le curcuma débarrassé du curcumol par la vapeur d'eau.

Prismes orthorhombiques, d'un éclat nacré et d'une couleur jaunâtre, fusibles à $+172^{\circ}$.

La fonction est indéterminée.

## CURCUMOL

Formule : $C^{20}H^{14}O^{2}$.

On l'obtient quand on traite le curcuma en poudre par un courant de vapeur d'eau.

Il bout vers $+240^{\circ}$. C'est un isomère du thymol.

Sa nature est encore indéterminée (MM. Suida et Daube).

## DAPHNÉTINE

Formule : $C^{18}H^{6}O^{8}$.

Provenant du dédoublement de la *Daphnine* (Voy. p. 360). Son étude a été reprise par M. Stünkel.

Prismes jaunâtres, fusibles vers $+255^{\circ}$.

Les acides étendus la changent à la longue en produit amorphe, ce qui explique les observations initiales de M. Rochleder. La distillation sèche donne un peu d'ombelliférone (Voy. p. 786). Elle réduit les sels d'argent et les solutions cupro-alcalines.

L'*éther acétique* et l'*éther benzoïque* sont cristallisables.
En somme c'est un alcool, mais la fonction superposée n'est pas connue.

## DIOSPHÉNOL

Formule : $C^{28}H^{22}O^{6}$.

Retiré du *Diosma betulina* par M. Flückiger, ce corps, dont la nature paraît se rapprocher des phénols, cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à $+81°$.
Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les alcalis, il colore en vert la solution de chlorure ferrique.

## DIPHÉNOLÉTHANE

Formule { Équiv. . . . $C^{28}H^{14}O^{4}$
Atom. . . . $CH^{3}—CH(C^{6}H^{4}.OH)^{2}$ (M. Fabinyi).

Il se forme quand on met le phénol en présence de l'aldéhyde, avec du bichlorure d'étain.

**Propriétés.** — Aiguilles fusibles à $+122°$.
Réduit les sels d'argent.

L'*éther dibenzoïque* est en aiguilles jaunes, fusibles à $+152°$.

## DIPHÉNOLÉTHYLÈNE

Formule { Équiv. . . . $C^{28}H^{12}O^{4}$
Atom. . . . $CH^{2}=C(C^{6}H^{4}.OH)^{2}$.

S'obtient en chauffant le diphénoltrichloréthane en solution alcoolique, avec de la poudre de zinc. Au bout de vingt-quatre heures, on distille l'alcool et on précipite par l'eau.

**Propriétés.** — Petits cristaux fusibles à $+280°$ ; solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

*L'éther diacétique* est fusible à +213° (M. E. Ter Meer).

C'est donc un phénol diatomique de même que le précédent, qui peut servir de point de départ à ce groupe de corps.

## DIPHÉNOLTRICHLORÉTHANE

Formule { Équiv. $C^{28}H^{11}Cl^{3}O^{4}$
{ Atom. $C.Cl^{3}.CH(C^{6}H^{4}.OH)^{2}$

Quand on fait agir, sur un mélange de phénol et de chloral, l'acide acétique en présence d'un excès d'acide sulfurique, en suivant la méthode de M. Baeyer, on obtient un produit que l'on fait cristalliser dans la benzine. M. E. Ter Meer, qui l'a découvert, le désigne sous le nom de diphénoltrichloréthane. C'est, comme on voit, un dérivé du phénol.

**Propriétés.** — Petits cristaux fusibles à +202°. Solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

*L'éther diacétique* est en aiguilles fusibles à +138°.

---

Il conviendrait peut-être de rapprocher de ce groupe de corps le **glycol naphthydrénique bichloré** $C^{20}H^{6}Cl^{2}(H^{2}O^{2})^{2}$, qui a été décrit comme dérivé du *naphthydrène* $C^{20}H^{10}$.

## ÉMODINE

Formule : $C^{28}H^{8}O^{8}$ (?).

Retirée de la rhubarbe par MM. Warren de la Rue et Müller, serait identique avec l'acide frangulique (M. Liebermann).

La véritable émodine, d'après le même auteur, serait un phénol triatomique, la trioxyméthylanthraquinone, homologue supérieur de la purpurine, ou d'un isomère.

## ESCULÉTINE

Formule : $C^{18}H^{6}O^{8}$. (M Liebermann et Knietsch).

L'éther diacétique est cristallisable et fusible à +134°.

## EUXANTHONE

Formule. . . . $C^{26}H^{8}O^{8}$.

Étudiée par Gerhardt, et plus récemment par MM. Baeyer, Salzmann et Wichelhaus. Ce serait un diphénol-carbonéine.

## GENTIANOSE

Formule. . . . $C^{72}H^{66}O^{62}$ (?).

M. Meyer a tiré de la racine de gentiane (*Gentiana lutea*) un principe soluble dans l'alcool auquel il a donné le nom de gentianose.

*Propriétés.* — Cristaux tabulaires, fusibles à $+210^{\circ}$.

Son pouvoir dextrogyre est considérable.

Sans action sur la liqueur cupropotassique, elle fermente sous l'influence de la levure de bière.

Les acides étendus l'intervertissent, et son pouvoir dextrogyre s'abaisse et finalement passe à gauche :

$$[\alpha]_D = -20^{\circ},2.$$

L'ensemble de ces propriétés rapproche ce corps des saccharoses.

## GROENHARTINE

Principe cristallisable découvert dans le bois de Groenhart par M. de Vry, puis étudiée par M. Stein. La formule est indéterminée et à plus forte raison la constitution.

Prismes obliques, d'un jaune d'or, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

L'eau de brome fournit un produit de substitution.

## HESPÉRÉTOL

Formule. . . . $C^{18}H^{10}O^{4}$.

MM. Tiemann et Will ont isolé ce corps dans les produits de la décomposition pyrogénée de l'hespérétate de chaux. (Voy. Hespérétine, p. 695.)

Cristaux radiés, fusibles à $+57°$.

Soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

Il paraît fonctionner comme phénol-éther.

## INDOPHÉNOLS

On a désigné sous ce nom les produits dérivés de la réaction de la para-nitrasodiméthylaniline sur les phénols (MM. H. Kœchlin et O. Witt). Ce sont des matières corolantes voisines des *indulines*, dont le *bleu Coupier* est un type bien connu.

Les dérivés de phénols variés qui portent dans le commerce le nom de *bleus de naphtol* ont une origine assez analogue.

## INDOXYLE

Formule { Équiv. . . . $C^{16}H^{7}AzO^{2}$.
Atom. . . . $C^{8}H^{6}Az(OH)$.

Ce composé, découvert par MM. Baumann et Tiemann, est une sorte d'alcool assez instable, isomère avec l'*oxindol*.

## OMBELLIFÉRONE

Formule { Équiv. . . . $C^{18}H^{6}O^{6}$.
Atom. . . . $C^{9}H^{6}O^{3}$.

Syn. : *Oxycoumarine*.

Découverte par Zwenger dans le *Daphne mezereum*, retrouvée par Sommer dans différentes ombellifères, étudiée ensuite par MM. Hlasiwetz et Grabowski, cette substance a été obtenue par synthèse, à partir de la résorcylaldéhyde, par MM. Tiemann, Lewy et Reimer.

Elle cristallise en fines aiguilles, fusibles à + 224°.
C'est un corps qui conserve au moins une fonction phénolique.
Les éthers *acétique* et *méthylique* ont été préparés de même que des dérivés par substitution, notamment le dérivé tribromé et le dérivé trinitré.

## OSTRUTHINE

Formule. . . . $C^{28}H^{17}O^{4}$ (M. Gorup-Besanez).

Existe dans la racine d'impératoire (*Imperatoria ostruthium*).
Aiguilles soyeuses, fusibles à +115°.

L'éther acétique cristallise en lamelles nacrées, fusibles à +78°.
L'ostruthine se rapproche de la peucédanine.

## OXYAZOBENZOLS

Le groupe des *Oxyazobenzols* peut être envisagé comme dérivant des phénols. Chacun d'eux fournit plusieurs dérivés. Citons quelques exemples :

**Orthodioxyazobenzol**. — Syn. : *Orthoazophénol*.
Peut s'envisager comme dérivé du phénol, et se prépare en traitant l'orthonitrophénol par l'hydrate de potasse en fusion.

**Paradioxyazobenzol**. — Syn. : *Para-azophénol*.
Phénol diatomique, comme le précédent.

**Tétraoxyazobenzol**. — Syn. : *Para-azophénol-phloroglucine*.
S'obtient en faisant agir le paradiazophénol sur la phloroglucine.
Phénol tétratomique.
Etc.

## OXYQUINON

Formule { Équiv. . . . $C^{12}H^{4}O^{6}$.
Atom. . . . $C^{6}H^{4}O^{3}$.

Syn. : *Oxyquinone*.
C'est un dérivé de l'acide rufigallique, obtenu par fusion potassique (M. Malin).
Ses relations avec le quinon restent encore incertaines.

Cristaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Réduit les sels d'argent, les solutions cupro-alcalines.

## PACHYMOSE

Sorte d'hydrate de carbone extrait d'un champignon, le *Pachyma tinctorum*, par M. Champion.

Elle se gonfle dans l'eau pour former une gelée et, sous l'influence des acides, elle acquiert la propriété de réduire la liqueur de Fehling.

## PTÉROCARPINE

Formule. . . . $C^{24}H^{10}O^{6}$.

Principe cristallisable extrait du santal par M. Cazeneuve.

Sa nature est peu connue ; elle paraît se rapprocher des glucosides.

## QUASSINE

Formule. . . . $C^{20}H^{12}O^{6}$ (?).

Syn. : *Quassite*.

Extraite du *Quassia amara*, par Winckler, étudiée ensuite par Viggers.

Cristallise dans l'alcool éthéré en prismes blancs et amers.

## SANTAL

Formule. . . . $C^{16}H^{6}O^{6}$.

Le bois de santal (*Pterocarpus santalinus*) contient, outre la nature colorante *santaline* (voir plus loin), une substance incolore et cristallisable que M. Weidel désigne sous le nom de *santal*.

C'est un isomère du pipéronal. Les cristaux offrent l'apparence de l'acide benzoïque, ils retiennent une demi-molécule d'eau, en admettant la formule de M. Weidel. Ce corps paraît avoir une fonction complexe, mais peu connue.

La fusion potassique fournit de l'acide protocatéchique.

## SANTALINE

Formule. . . . $C^{28}H^{12}O^{8}$(?).

C'est la nature colorante du bois de santal. Elle a aussi porté le nom d'*acide santalique*. Depuis Pelletier, beaucoup de chimistes se sont occupés de ce corps et notamment MM. Meier, Weyermann et Haeffely, Weidel dont les analyses conduisent à la formule citée plus haut.

La santaline possède une fonction complexe mais peu connue, c'est en même temps un acide faible.

Elle se présente en petits cristaux d'un bleu rougeâtre, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Point de fusion +104°.

## SANTONOL

Formule. . . . $C^{30}H^{18}O^{2}$.

Sorte de phénol produit par la distillation sèche de la santonine avec de la poudre de zinc (M. L. de Saint-Martin).

## SCOPARINE

Formule. . . . $C^{42}H^{22}O^{20}$.

Découverte par Stenhouse dans les fleurs du genêt (*Spartinus Scoparium*).

C'est une matière jaune, cristallisée, neutre, fixe, sans odeur ni saveur.

Elle se dissout facilement dans les alcalis, etc. ; l'acide nitrique la transforme en acide picrique.

La fusion, en présence de la potasse, donne de la phlorogucine et de l'acide protocatéchique :

$$\underbrace{C^{42}H^{22}O^{20}}_{\text{Scoparine.}} + O^{10} = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{8})}_{\text{Acide Protocatéchique,}} + C^{2}O^{4} + 2(H^{2}O^{2}).$$

D'après M. Hlasiwetz, la scoparine vient se placer dans le groupe des *quercétines* (Voy. p. 699) et son dédoublement serait encore plus voisin de celui de la quercétine,

attendu que, d'après ce chimiste, l'apparition de l'acide protocatéchique serait précédé de la formation d'un corps analogue à l'acide quercimérique.

## SCYLLITE

Principe cristallisé, voisin de l'inosite, rencontré par MM. Staedeler et Frerichs dans le requin (*Scyllium canicula*), la raie et d'autres poissons cartilagineux, et aussi chez les Cyclostomes.

Prismes clinorhombiques anhydres, d'un goût légèrement sucré.

Elle est très stable; elle résiste à l'ébullition en présence des alcalis, à l'acide nitrique, et à l'acide sulfurique concentré et froid.

Elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

Elle ne donne pas non plus avec l'acide mucique, l'ammoniaque et le chlorure de calcium, la coloration rose caractéristique de l'inosite.

## STERCORINE

Syn : *Séroline.*

Substance cristallisable isolée d'abord dans le sang, par MM. Robin et Verdeil (*séroline*), retrouvée ensuite dans les excréments par M. Flint, et identifiée par lui avec la séroline de ses devanciers.

La stercorine provient d'un dédoublement de la cholestérine, dont elle présente certaines réactions.

C'est une substance neutre, inodore, soluble dans l'éther et l'alcool.

Les alcalis caustiques ne la saponifient pas.

Elle cristallise en longues aiguilles transparentes.

## STÉTHAL

Formule. . . . $C^{36}H^{38}O^{2}$.

Homologue de l'alcool cétylique. Se rencontre, d'après M. Heintz, dans le blanc de baleine. C'est, comme on voit, un alcool isomère ou identique avec l'alcool octodécylique décrit p. 131.

## URSONE

Formule. . . . $C^{40}H^{32}O^{4}$.

Découverte par Trommsdorff dans l'*Arctostaphylos Uva ursi*, elle a ensuite été étudiée par M. Hlasiwetz.

Substance cristallisée en aiguilles soyeuses, fusibles vers +200°, volatiles sans décomposition.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

## USNÉINE

Formule. . . . $C^{36}H^{16}O^{14}$.

Syn. : *Acide usnique.*

Cette matière, trouvée par MM. Knop, Rochleder et Heldt dans divers lichens et plus particulièrement dans le genre *Usnea*, n'est que fort peu connue dans sa constitution, bien que différents chimistes se soient occupés de son étude. C'est un acide très faible qui paraît doué en même temps de propriétés phénoliques.

Par distillation sèche, il donne un liquide empyreumatique (M. Stenhouse) ; son isomère, l'*acide cladonique* de M. O. Hesse, donnerait dans les mêmes circonstances la β-*orcine*.

La formule inscrite plus haut est déduite des expériences de M. Paterno, confirmées par M. Salkowski.

**Propriétés.** — L'acide usnique cristallise en fines aiguilles jaunes, fusibles vers + 198°.

Soluble dans l'éther, la benzine et l'acide acétique.

Les *usnates* sont décomposés par simple agitation avec l'éther.

M. Thomson a extrait du *Parmelia parietina* une substance qu'il a nommée *pariétine* et qui paraît identique avec l'acide usnique.

Etc.

---

A cette liste déjà longue on pourrait ajouter beaucoup d'autres corps peu étudiés, et notamment les produits secondaires du dédoublement des glucosides cités pages 372 ou 699, et dont il ne nous paraît pas utile d'essayer de classer la fonction chimique.

# TABLE DES MATIÈRES

## DEUXIÈME PARTIE

### DESCRIPTION DES ALCOOLS

## LIVRE I

### ALCOOLS MONOATOMIQUES OU MONOACIDES

### CHAPITRE I



FORMULE GÉNÉRALE $C^{2n}H^{2n+2}O^{2}$

### § I. ALCOOL MÉTHYLIQUE

ÉTHERS DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE



## § II. ALCOOL ORDINAIRE

ÉTHERS DE L'ALCOOL

## § III. ALCOOLS PROPYLIQUES



## § IV. ALCOOLS BUTYLIQUES

## § V. ALCOOLS AMYLIQUES

## § VI. ALCOOLS HEXYLIQUES



## ALCOOLS HEXYLIQUES SECONDAIRES



## ALCOOLS HEXYLIQUES TERTIAIRES



## § VII. ALCOOLS HEPTYLIQUES



## ALCOOLS HEPTYLIQUES TERTIAIRES



## § VIII. ALCOOLS OCTYLIQUES

## ALCOOLS OCTYLIQUES SECONDAIRES



---

**ALCOOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS**

# CHAPITRE II

## ALCOOLS ACÉTYLIQUES

Formule générale $C^{2n}H^{2n}O^2$



§ III. ALCOOLS $C^{10}H^{10}O^2$



§ IV. ALCOOL $C^{12}H^{12}O^2$

§ V. ALCOOL MENTHOLIQUE



# CHAPITRE III

## ALCOOLS CAMPHÉNIQUES



§ I. ALCOOL PROPARGYLIQUE



§ II. ALCOOL CAMPHOLIQUE

### § III. DIALLYLCARBINOL



### § IV. PSEUDOXYDE D'HEXYLÈNE



## CHAPITRE IV

## ALCOOLS BENZÉNIQUES ou AROMATIQUES



### § II. ALCOOLS TOLYLIQUES.

## CHAPITRE V

### ALCOOLS CINNAMYLIQUES



#### § I. ALCOOL CINNAMYLIQUE



#### § II. ALCOOL CHOLESTÉRIQUE

## CHAPITRE VI

### ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^2$



## CHAPITRE VII

### ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-16}O^2$

### ALCOOL FLUORENYLIQUE



## CHAPITRE VIII

### ALCOOLS TERTIAIRES NON SATURÉS

---

BIBLIOGRAPHIE

---

# LIVRE II

## ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS



### CHAPITRE I

#### GLYCOLS SATURÉS

## § II. PROPYLGLYCOLS



## § III. BUTYLGLYCOLS



## § IV. AMYLGLYCOLS



## § V. HEXYGLYCOLS

### § VI. OCTYLGLYCOL



---

## CHAPITRE II

### GLYCOLS NON SATURÉS

### § I. GLYCOLS $C^{2n} H^{2n} O^4$.



### § II



### § IV. GLYCOL $C^{2n}H^{2n-6}O^4$

## § V. GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^4$.



## § VI. GLYCOLS $C^{2n}H^{2n-30}O^4$.

# LIVRE III

## ALCOOLS TRIATOMIQUES



### CHAPITRE I

## CHAPITRE II

## GLYCÉRINES NOUVELLES

# LIVRE IV

## ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

## CHAPITRE I

## CHAPITRE II



# LIVRE V

# ALCOOLS PENTATOMIQUES

## CHAPITRE I

## CHAPITRE II



---

# LIVRE VI

## ALCOOLS HEXATOMIQUES

## CHAPITRE I

# CHAPITRE II

## GLUCOSES

# CHAPITRE III

## SACCHAROSES

# CHAPITRE IV

## POLYSACCHARIDES



## I. DIGLUCOSIDES CRISTALLISÉS



## II. DIGLUCOSIDES AMORPHES

II

# POLYGLUCOSIDES

IV

## V

## POLYSACCHARIDES D'ORDRE ÉLEVÉ



## VI

## PRINCIPES ULMIQUES ET CHARBONNEUX

# TROISIÈME PARTIE

## PHÉNOLS

---

# LIVRE I

## PHÉNOLS MONOATOMIQUES

### CHAPITRE I

## DÉRIVÉS DU PHÉNOL PAR SUBSTITUTION

# CHAPITRE II

## HOMOLOGUES DU PHÉNOL

## CRÉSYLOLS

### § I.

$C^{14}H^{8}O^{2}$.

## § II. XYLÉNOLS

## ÉTHYLPHÉNOLS



## § III. PHÉNOLS

$C^{18}H^{12}O^{2}$.

## CUMOPHÉNOLS

## § IV. PHÉNOL MÉSITYLÉNIQUE



## § V. PHÉNOLS CYMÉNIQUES

# CHAPITRE III

## PHÉNOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS



## PHÉNOLS NAPHTYLIQUES

## § I. PHÉNOLS ANTHRACÉNIQUES



## § II. PHÉNANTHROLS



---

**BIBLIOGRAPHIE.**

# LIVRE II

## PHÉNOLS POLYATOMIQUES

---

## CHAPITRE I

## PHÉNOLS DIATOMIQUES

*Tetrabromofluorescéine.*



*Dirésorcine.*



DÉRIVÉS DE LA RÉSORCINE PAR SUBSTITUTION

## § III. HYDROQUINON.

DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION DE L'HYDROQUINON

DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION



## ISOMÈRES DE L'ORCINE

## DIPHÉNOLS



## PHÉNOLS DIATOMIQUES DÉRIVÉS DE LA NAPHTALINE

# CHAPITRE II

## PHÉNOLS PLURIVALENTS

## GLUCINES

## CHAPITRE III

### PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES



## CHAPITRE IV

### PHÉNOLS PENTATOMIQUES

## CHAPITRE V

### PHÉNOLS HEXATOMIQUES



---

### APPENDICE AUX ALCOOLS

## CHAPITRE I

## CHAPITRE II

### DÉRIVÉS ALCOOLIQUES OU ÉTHÉRÉS DU SILICIUM



### DÉRIVÉS POLYATOMIQUES



## CHAPITRE III



# QUATRIÈME PARTIE

### ALCOOLS A FONCTION MIXTE

# LIVRE I

## ALCOOLS-PHÉNOLS

### CHAPITRE I



### CHAPITRE II



### CHAPITRE III



### CHAPITRE IV



---

# LIVRE II

## ALCOOLS-ÉTHERS

### CHAPITRE I



### CHAPITRE II



### CHAPITRE III



### CHAPITRE IV

## CHAPITRE V



## CHAPITRE VI



## CHAPITRE VII



## CHAPITRE VIII

## CHAPITRE IX



---

# LIVRE III

## ALCOOLS-ALDÉHYDES

## CHAPITRE I

## CHAPITRE II



## CHAPITRE III



### § I. OXYTHYMOQUINONS



### OXYANTHRAQUINONS

### § II. MONOXYANTHRAQUINONS

## § III. DIOXYANTHRAQUINONS

## § IV. TRIOXYANTHRAQUINONS



## § V. TÉTRAOXYANTHRAQUINONS



## § VI. HEXAOXYANTHRAQUINONS

# LIVRE IV

## ALCOOLS-ACIDES

## CHAPITRE I

# CHAPITRE II

## PHÉNOLS-ACIDES



## ACIDES DIOXYBENZOIQUES

# LIVRE V

## ALCOOLS-ALCALIS ET ALCOOLS AMIDES

### CHAPITRE I



### CHAPITRE II



---

# LIVRE VI

## ALCOOLS A FONCTION MULTIPLE

---

# LIVRE VII

## ALCOOLS A FONCTION COMPLEXE MAIS PEU CONNUE

# TABLE ALPHABÉTIQUE